

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2005 年 7 月 28 日 (28.07.2005)

PCT

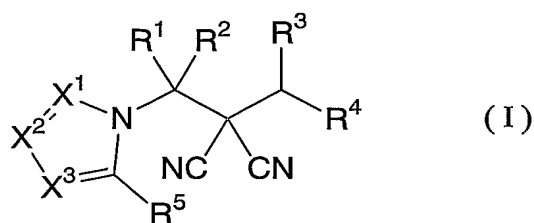
(10) 国際公開番号  
WO 2005/068423 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C07D 209/12, 209/42, 209/30, 207/42, 207/34, 249/08, 231/12, 231/14, 231/16, 231/54, 233/64, A01N 43/36, 43/38, 43/50, 43/56, 43/653, 47/02
- (74) 代理人: 榎本 雅之, 外(ENOMOTO, Masayuki et al.); 〒5418550 大阪府大阪市中央区北浜四丁目 5 番 3 3 号 住友化学知的財産センター株式会社内 Osaka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/000555
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (22) 国際出願日: 2005 年 1 月 12 日 (12.01.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2004-009150 2004 年 1 月 16 日 (16.01.2004) JP
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友化学株式会社 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1048260 東京都中央区新川二丁目 2 7 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 光寺 弘匡 (MITSUDERA, Hiromasa) [JP/JP]; 〒5600043 大阪府豊中市待兼山町 3 1 - 8 Osaka (JP).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書

[続葉有]

(54) Title: MALONONITRILE COMPOUND AND USE THEREOF

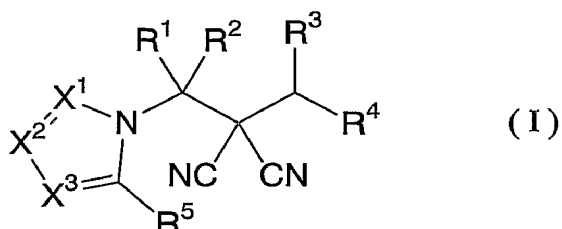
(54) 発明の名称: マロノニトリル化合物及びその用途



(57) Abstract: A nitrile compound represented by the formula (1). It is highly effective in controlling pests and is hence useful as an active ingredient for a pest control agent.

(57) 要約:

式 (1) で示されるニトリル化合物は、優れた有害生物防除効力を有することから有害生物防除剤の有効成分として有用である。



WO 2005/068423 A1



---

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

## 明 細 書

## マロノニトリル化合物及びその用途

## 5 技術分野

本発明は、含窒素 5 員環を有するマロノニトリル化合物及びその用途に関する。

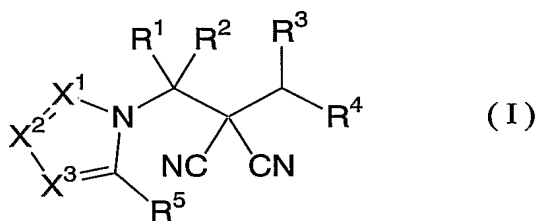
## 背景技術

10 有害生物防除効力 (pesticidal activity) を有する化合物が開発され、実用に供されている。

## 発明の開示

本発明の目的は、有害生物 (pests) に対して優れた防除効力を有する化合物、該化合物を有効成分とする有害生物防除剤 (pesticidal composition) ならびに  
15 該化合物を施用する有害生物の防除方法を提供することである。

本発明は、式 (I)



[式中、

20  $R^1$  は少なくとも 1 個のハロゲン原子で置換されていてもよい C 1 - C 5 アルキル基、少なくとも 1 個のハロゲン原子で置換されていてもよい C 2 - C 5 アルケニル基、少なくとも 1 個のハロゲン原子で置換されていてもよい C 2 - C 5 アルキニル基又は水素原子を表し、

25  $R^2$  は少なくとも 1 個のハロゲン原子で置換されていてもよい C 1 - C 5 アルキル基、少なくとも 1 個のハロゲン原子で置換されていてもよい C 1 - C 5 アルコキシ基、少なくとも 1 個のハロゲン原子で置換されていてもよい C 2 - C 5 アルケニル基、少なくとも 1 個のハロゲン原子で置換されていてもよい C 2 - C 5 アルキニル基、シアノ基又は水素原子を表し、

$R^3$  及び  $R^4$  は各々、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC1-C5アルキル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC2-C5アルケニル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC2-C5アルキニル基、少なくとも1個のハロゲン原子又は少なくとも1個のC1-C3アルキル基で置換されていてもよいC3-C5シクロアルキル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC4-C5シクロアルケニル基若しくは水素原子を表すか、

或いは  $R^3$  と  $R^4$  とが互いに末端で結合して少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC2-C6アルカンジイル基、若しくは、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC4-C6アルケンジイル基を表し、

$X^1$ 、 $X^2$  及び  $X^3$  は各々、窒素原子又は  $CR^6$  を表す。

$R^5$  及び  $R^6$  は各々、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシル基、メルカプト基、ホルミル基、 $SF_5$  基、カルボキシル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC1-C5アルキル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC2-C5アルケニル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC2-C5アルキニル基、少なくとも1個のハロゲン原子又は少なくとも1個のC1-C3アルキル基で置換されていてもよいC3-C6シクロアルキル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC1-C5アルコキシ基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC3-C6アルケニルオキシ基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC3-C6アルキニルオキシ基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC1-C5アルキルチオ基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC3-C5アルケニルチオ基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC3-C5アルキニルチオ基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC1-C5アルキルスルフィニル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC1-C5アルキルスルホニル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC2-C6アルキルカルボニル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC2-C5アルコキシカルボニル基、 $NR^{10}R^{11}$  で示される基、 $C(=X^5)NR^{12}$   $R^{13}$  で示される基、 $(CH_2)_nQ$  で示される基、 $C(=NOR^{17})R^{18}$  で示される基又は水素原子を表す。

なお、1つの  $R^5$  及び  $R^6$ 、或いは2つの  $R^6$  の各々が結合する2個の原子が隣接

する場合には、隣接した該2個の原子に結合する $R^5$ と $R^6$ とが、又は隣接した該2個の原子に結合する2個の $R^6$ が互いに末端で結合して、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC2-C6アルカンジイル基又はC4-C6アルケンジイル基を表していてもよい。この場合、該アルカンジイル基及び該

5 アルケンジイル基を形成する少なくとも1つのメチレン基は、酸素原子、硫黄原子若しくは $NR^7$ で置き換えられえていてもよい。

$R^7$ は少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC1-C5アルキル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC3-C5アルケニル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC3-C5アルキニル基、少なくとも1個のハロゲン原子又は少なくとも1個のC1-C3アルキル基で置換されていてもよいC3-C6シクロアルキル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC2-C6アルキルカルボニル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC2-C5アルコキシカルボニル基又は水素原子を表す。

10

$R^{10}$ 及び $R^{11}$ は各々、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC1-C5アルキル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC3-C5アルケニル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC3-C5アルキニル基、少なくとも1個のハロゲン原子又は少なくとも1個のC1-C3アルキル基で置換されていてもよいC3-C6シクロアルキル基、(少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC1-C5アルコキシ)C1-C3アルキル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC1-C5アルキルスルフィニル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC1-C5アルキルスルホニル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC2-C6アルキルカルボニル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC2-C5アルコキシカルボニル基又は水素原子を表し、

15

20

25

$R^{12}$ 及び $R^{13}$ は各々、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC1-C5アルキル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC3-C5アルケニル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC3-C5アルキニル基、少なくとも1個のハロゲン原子又は少なくとも1個のC1-C3アルキル基で置換されていてもよいC3-C6シクロアルキル基、 $(CH_2)_n$ Qで示される基若しくは水素原子を表すか、

30

又は $R^{12}$ と $R^{13}$ とが互いに末端で結合して、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC2-C6アルカンジイル基、若しくは、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC4-C6アルケンジイル基を表し、

$R^{17}$ 及び $R^{18}$ は各々、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC1-C5アルキル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC3-C5アルケニル基、少なくとも1個のハロゲン原子又は少なくとも1個のC3-C5アルキニル基、少なくとも1個のハロゲン原子又は少なくとも1個のC1-C3アルキル基で置換されていてもよいC3-C6シクロアルキル基、 $(CH_2)_m$ Qで示される基又は水素原子を表し、

Qは1個以上の $R^{14}$ で置換されていてもよいアリール基を表し、

$R^{14}$ は各々、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC1-C5アルキル基、少なくとも1個のハロゲン原子又は少なくとも1個のC1-C3アルキル基で置換されていてもよいC3-C6シクロアルキル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC1-C5アルコキシ基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC1-C5アルキルチオ基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC3-C5アルケニルチオ基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC3-C5アルキニルチオ基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC1-C5アルキルスルフィニル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC1-C5アルキルスルホニル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC2-C6アルキルカルボニル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC2-C5アルコキシカルボニル基又はハロゲン原子を表し、

mは0から5のいずれかの整数を表し、

$X^5$ は酸素原子又は硫黄原子を表す。]

で示されるマロノニトリル化合物（以下、本発明化合物と記す）に関する。本発明はさらに、本発明化合物の有効量と担体とを含有する有害生物防除剤、本発明化合物の有効量を有害生物又は有害生物の生息場所に施用する有害生物の防除方法、及び有害生物防除剤のための本発明化合物の使用を提供する。

本発明において、“アルカンジイル基”とは、鎖状の飽和炭化水素を形成する異なる2つの炭素原子に遊離原子価を有する基を表し、“アルケンジイル基”とは1個又は2個の2重結合を有する鎖状の炭化水素を形成する異なる2つの炭素原子

に遊離原子価を有する基を表す。

本発明において、“フルオロアルキル基”とは1個又は2個以上のフッ素原子で置換されたアルキル基を表し、C 1－C 6等の記載は、各置換基を構成する全炭素数を意味する。

5

本発明化合物において、

- R<sup>1</sup> 及びR<sup>2</sup> で示される少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 1－C 5アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、1－メチルエチル基（以下、i－プロピル基を記載する場合もある。）、2，2－ジメチルプロピル基、クロロメチル基、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、2，2，2－トリフルオロエチル基及び1，1，2，2－テトラフルオロエチル基等の少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 1－C 3アルキル基；及び1，1－ジメチルエチル基（以下、t－ブチル基と記載する場合もある。）が挙げられ、
- 10 少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 2－C 5アルケニル基としては、例えば、ビニル基、2，2－ジフルオロビニル基、1，2，2－トリフルオロビニル基、1－プロペニル基及び2－プロペニル基が挙げられ、
- 15 少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 2－C 5アルキニル基としては、例えば、エチニル基、1－プロピニル基、2－プロピニル基及び3，
- 20 3，3－トリフルオロ－1－プロピニル基が挙げられる。

- R<sup>2</sup> で示される少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 1－C 5アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、1－メチルエトキシ基、トリフルオロメトキシ基、ジフルオロメトキシ基、トリフルオロメトキシ基、2，2，2－トリフルオロエトキシ基及び1，1，2，2－テトラフルオロエトキシ基等の少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 1－C 3アルキル基；及びブトキシ基が挙げられる。
- 25

- R<sup>3</sup> 及びR<sup>4</sup> で示される少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 1－C 5アルキル基としては例えばメチル基、エチル基、1－メチルエチル基、2－メチルプロピル基、プロピル基、ブチル基、3－メチルブチル基、2，2－ジメチルプロピル基、フルオロメチル基、クロロメチル基、2，2－ジフル
- 30

オロエチル基、2, 2-ジクロロエチル基、3, 3-ジフルオロプロピル基、3, 3-ジクロロプロピル基、トリフルオロメチル基、トリクロロメチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、2, 2, 2-トリクロロエチル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基、3, 3, 3-トリクロロプロピル基、2, 2-ジフルオ  
5 ロプロピル基、3, 3-ジフルオロブチル基、1-ブロモ-2, 2, 2-トリフルオロエチル基、1-クロロ-2, 2, 2-トリフルオロエチル基、1, 2, 2, 2-テトラフルオロエチル基、ペンタフルオロエチル基、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル基、1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチル基及び2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル基が挙げられ、

10 少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>アルケニル基としては例えばビニル基、アリル基、1-プロペニル基、3-ブテニル基、2-メチル-1-プロペニル基、3-メチル-2-ブテニル基、3-ペンテニル基、4-ペンテニル基、3-メチル-3-ブテニル基、4-メチル-3-ペンテニル基、1-クロロビニル基、2-クロロビニル基、1-フルオロビニル基、2-フル  
15 ロオロビニル基、2, 2-ジクロロビニル基、2, 2-ジブロモビニル基、2, 2-ジフルオロビニル基、1, 2, 2-トリフルオロビニル基、1-(トリフルオロメチル)ビニル基、2-クロロ-2-プロペニル基、3-クロロ-2-プロペニル基、2-フルオロ-2-プロペニル基、3-フルオロ-2-プロペニル基、3, 3-ジクロロ-2-プロペニル基、3, 3-ジブロモ-2-プロペニル基、  
20 3, 3-ジフルオロ-2-プロペニル基、2, 3, 3-トリフルオロ-2-プロペニル基、2-(トリフルオロメチル)-2-プロペニル基、2, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペニル基、1, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロ-1-プロペニル基、3, 4, 4-トリフルオロ-3-ブテニル基、3, 4, 4, 4-テトラフルオロ-2-ブテニル基、2, 3, 4, 4, 4-ペンタフルオロ-2-ブテニル基及び4, 5, 5-トリフルオロ-4-ペンテニル基が挙げられ、

25 少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>アルキニル基としては例えばエチニル基、1-プロピニル基、2-プロピニル基、1-ブチニル基、3-メチル-1-ブチニル基、2-クロロ-1-プロピニル基、3-クロロ-2-プロピニル基、3, 3, 3-トリフルオロ-1-プロピニル基及び4, 4, 4-トリフルオロ-2-ブチニル基が挙げられ、

30 少なくとも1個のハロゲン原子又は少なくとも1個のC<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>アルキル基で置換されていてもよいC<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>シクロアルキル基としては例えばシクロプロピル



基、2, 2-ジクロロシクロプロピル基、2, 2-ジフルオロシクロプロピル基、  
2, 2, 3, 3-テトラフルオロシクロプロピル基、2, 2-ジクロロシクロブ  
チル基、2, 2-ジフルオロシクロブチル基、2, 2, 3, 3-テトラフルオロ  
シクロブチル基、シクロブチル基、シクロペンチル基及びシクロヘキシル基があ  
げられ、

少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 4-C 5シクロアルケ  
ニル基としては例えば2-フルオロ-2-シクロペンテニル基が挙げられる。

R<sup>3</sup> 及びR<sup>4</sup> との結合によって示される少なくとも1個のハロゲン原子で置換  
されていてもよいC 2-C 6アルカンジイル基としては、例えば、エチレン基、  
プロピレン基、トリメチレン基及びテトラメチレン基が挙げられ、  
少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 4-C 6アルケンジイ  
ル基としては例えば2-ブテニレン基及び2-ペンテニレン基が挙げられる。

R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup> 及びR<sup>14</sup> で示されるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭  
素原子及びヨウ素原子が挙げられる。

R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>、R<sup>14</sup>、R<sup>17</sup> 及びR<sup>18</sup> で示される少なく  
とも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 1-C 5アルキル基としては  
例えばメチル基、エチル基、1-メチルエチル基、1-エチルエチル基、1, 1-  
ジメチルエチル基、n-プロピル基、1-メチルプロピル基、1-エチルプロ  
ピル基、1, 1-ジメチルプロピル基、2, 2-ジメチルプロピル基、1, 2-  
ジメチルプロピル基、1, 1, 2-トリメチルプロピル基、n-ブチル基、1-  
メチルブチル基、2-メチルブチル基、3-メチルブチル基、n-ペンチル基、  
フルオロメチル基、クロロメチル基、ブロモメチル基、ヨードメチル基、ジフル  
オロメチル基、クロロジフルオロメチル基、ブロモジフルオロメチル基、トリフ  
ルオロメチル基、ジクロロメチル基、トリクロロメチル基、1-クロロエチル基、  
1-ブロモエチル基、1-ヨードエチル基、1-フルオロエチル基、2-クロロ  
エチル基、2-ブロモエチル基、2-ヨードエチル基、2-フルオロエチル基、  
2, 2-ジフルオロエチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、2, 2, 2-  
トリクロロエチル基、ペンタフルオロエチル基、2, 2, 2-トリフルオロ-  
1-クロロエチル基、3-フルオロプロピル基、3-クロロプロピル基、1-フ

ルオロ-1-メチルエチル基、1-クロロ-1-メチルエチル基、2-クロロ-1、1-ジメチルエチル基、2-フルオロ-1、1-ジメチルエチル基、ヘプタフルオロプロピル基、1, 1, 2, 2, 3, 3-ヘキサフルオロ-n-プロピル基、4-クロロブチル基、4-フルオロブチル基、5-クロロペンチル基及び5-フルオロペンチル基が挙げられる。

R<sup>5</sup> 及びR<sup>6</sup> で示される少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 2-C 5アルケニル基としては例えばビニル基、1-メチルビニル基、1-プロペニル基、1-メチル-1-プロペニル基、2-メチル-1-プロペニル基、1, 2-ジメチル-1-プロペニル基、2-プロペニル基、1-メチル-2-プロペニル基、2-メチル-2-プロペニル基、1, 1-ジメチル-2-プロペニル基、1, 2-ジメチル-2-プロペニル基及び2, 2-ジフルオロビニル基、2-クロロ-2-プロペニル基、2, 2-ジクロロ-2-プロペニル基、2-ブロモ-2-プロペニル基、2, 2-ジブロモ-2-プロペニル基、2-フルオロ-2-プロペニル基及び2, 2-ジフルオロ-2-プロペニル基が挙げられる。

R<sup>7</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>、R<sup>17</sup> 及びR<sup>18</sup> で示される少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 3-C 5アルケニル基としては、例えば、1-メチルビニル基、1-プロペニル基、1-メチル-1-プロペニル基、2-メチル-1-プロペニル基、1, 2-ジメチル-1-プロペニル基、2-プロペニル基、1-メチル-2-プロペニル基、2-メチル-2-プロペニル基、1, 1-ジメチル-2-プロペニル基、1, 2-ジメチル-2-プロペニル基、2-クロロ-2-プロペニル基、2, 2-ジクロロ-2-プロペニル基、2-ブロモ-2-プロペニル基、2, 2-ジブロモ-2-プロペニル基、2-フルオロ-2-プロペニル基及び2, 2-ジフルオロ-2-プロペニル基が挙げられる。

R<sup>5</sup> 及びR<sup>6</sup> で示される少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 2-C 5アルキニル基としては、例えば、エチニル基、1-プロピニル基、2-プロピニル基及び3, 3, 3-トリフルオロ-1-プロピニル基が挙げられる。

R<sup>7</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>、R<sup>17</sup>、R<sup>18</sup> で示される少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 3-C 5アルキニル基としては、例えば、1-ブ

ロピニル基、2-プロピニル基及び3, 3, 3-トリフルオロ-1-プロピニル基が挙げられる。

5 R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>、R<sup>14</sup>、R<sup>17</sup> 及びR<sup>18</sup> で示される少なくとも1個のハロゲン原子又は少なくとも1個のC 1-C 3アルキル基で置換されていてもよいC 3-C 6シクロアルキル基としては、例えば、シクロプロピル基、1-メチルシクロプロピル基、2, 2-ジクロロシクロプロピル基、2, 2-ジクロロ-1-メチルシクロプロピル基、2, 2-ジフルオロシクロプロピル基、2, 2-ジフルオロ-1-メチルシクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基及びシクロヘキシル基が挙げられる。

15 R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup> 及びR<sup>14</sup> で示される少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 1-C 5アルコキシ基としては例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、トリフルオロメトキシ基、ブromoジフルオロメトキシ基、ジフルオロメトキシ基、クロロジフルオロメトキシ基、ペンタフルオロエトキシ基、2, 2, 2-トリフルオロエトキシ基及び1, 1, 2, 2-テトラフルオロエトキシ基が挙げられる。

20 R<sup>5</sup> 及びR<sup>6</sup> で示される少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 3-C 6アルケニルオキシ基としては、例えば、1-プロペニルオキシ基、2-プロペニルオキシ基及び2, 2-ジフルオロ-2-プロペニルオキシ基が挙げられる。

25 R<sup>5</sup> 及びR<sup>6</sup> で示される少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 3-C 6アルキニルオキシ基としては、例えば、2-プロピニルオキシ基、2-ブチニルオキシ基及び3, 3, 3-トリフルオロ-1-プロピニルオキシ基が挙げられる。

30 R<sup>10</sup> 及びR<sup>11</sup> で示される（少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 1-C 5アルコキシ）C 1-C 3アルキル基としては、例えば、メトキシメチル基、エトキシメチル基、1-メトキシエチル基、1-エトキシエチル基及びトリフルオロメトキシメチルが挙げられる。

R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup> 及び R<sup>14</sup> で示される少なくとも 1 個のハロゲン原子で置換されていてもよい C 1 – C 5 アルキルチオ基としては、例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、トリフルオロメチルチオ基、クロロジフルオロメチルチオ基、ブロモジフルオロメチルチオ基、ジブロモフルオロメチルチオ基、2, 2, 2-トリフルオロエチルチオ基、1, 1, 2, 2, 2-ペントフルオロエチルチオ基及びペンタフルオロエチルチオ基が挙げられる。

R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup> 及び R<sup>14</sup> で示される少なくとも 1 個のハロゲン原子で置換されていてもよい C 3 – C 5 アルケニルチオ基としては例えば 1-プロペニルチオ基、2-プロペニルチオ基及び 2, 2-ジフルオロ-2-プロペニルチオ基が挙げられる。

R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup> 及び R<sup>14</sup> で示される少なくとも 1 個のハロゲン原子で置換されていてもよい C 3 – C 5 アルキニルチオ基としては、例えば、2-プロピニルチオ基、2-ブチニルチオ基及び 3, 3, 3-トリフルオロ-1-プロピニルチオ基が挙げられる。

R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup> 及び R<sup>14</sup> で示される少なくとも 1 個のハロゲン原子で置換されていてもよい C 1 – C 5 アルキルスルフィニル基としては、例えば、メチルスルフィニル基及びトリフルオロメチルスルフィニル基が挙げられる。

R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup> 及び R<sup>14</sup> で示される少なくとも 1 個のハロゲン原子で置換されていてもよい C 1 – C 5 アルキルスルホニル基としては、例えば、メチルスルホニル基及びトリフルオロメチルスルホニル基が挙げられる。

R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup> 及び R<sup>14</sup> で示される少なくとも 1 個のハロゲン原子で置換されていてもよい C 2 – C 6 アルキルカルボニル基としては、例えば、アセチル基、プロピオニル基、2, 2-ジメチルプロピオニル基及びトリフルオロアセチル基が挙げられる。

R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup> 及び R<sup>14</sup> で示される C 2 – C 5 アルコキシカルボニル基としては、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、1-メ

チルエトキシカルボニル基及びt-ブトキシカルボニル基が挙げられる。

隣接した2個の原子に結合する $R^5$ と $R^6$ とが、又は、隣接する2個の原子に結合する2個の $R^6$ が、末端で結合している場合、 $R^5$ 及び $R^6$ で示される少なくとも  
5 1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC2-C6アルカンジイル基としては、例えば、プロピレン基、トリメチレン基及びテトラメチレン基、エチレンオキシ基、ジメチレンオキシ基、エチレンチオ基、ジメチレンチオ基が挙げられ、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC4-C6アルケンジイル基としては、例えば、2-ブテニレン基及び2-ペンテニレン基が挙げられる。

10

$R^{12}$  及び $R^{13}$  との結合によって示される少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC2-C6アルカンジイル基としては、例えば、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基及びテトラメチレン基が挙げられ、  
15 少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC4-C6アルケンジイル基としては、例えば、2-ブテニレン基及び2-ペンテニレン基が挙げられる。

本発明化合物の態様としては、例えば以下の化合物が挙げられる。

式(I)において、 $R^1$  が水素原子であるマロノニトリル化合物；

式(I)において、 $R^2$  がメチル基であるマロノニトリル化合物；

20 式(I)において、 $R^1$  及び $R^2$  が水素原子であるマロノニトリル化合物；

式(I)において、 $R^1$  が水素原子であり $R^2$  がメチル基であるマロノニトリル化合物；

式(I)において、 $R^3$  が水素原子であるマロノニトリル化合物；

25 式(I)において、 $R^4$  が少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC2-C5アルケニル基であるマロノニトリル化合物；

式(I)において、 $R^4$  がビニル基であるマロノニトリル化合物；

式(I)において、 $R^4$  が2-プロペニル基であるマロノニトリル化合物；

式(I)において、 $R^4$  が2, 2-ジフルオロビニル基であるマロノニトリル化合物；

30 式(I)において、 $R^4$  が1-(トリフルオロメチル)ビニル基であるマロノニトリル化合物；

式(I)において、 $R^4$  が3, 3-ジフルオロ-2-プロペニル基であるマロノ

ニトリル化合物；

式（I）において、 $R^4$  が 2, 3, 3-トリフルオロ-2-プロペニル基であるマロノニトリル化合物；

5 式（I）において、 $R^4$  が 3, 3, 3-トリフルオロ-1-プロペニル基であるマロノニトリル化合物；

式（I）において、 $R^4$  が少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 2-C 5ハロアルキニル基であるマロノニトリル化合物；

式（I）において、 $R^4$  がC 1-C 5フルオロアルキル基であるマロノニトリル化合物；

10 式（I）において、 $R^4$  がフルオロメチル基であるマロノニトリル化合物；

式（I）において、 $R^4$  が 2, 2-ジフルオロエチル基であるマロノニトリル化合物；

式（I）において、 $R^4$  が 2, 2, 2-トリフルオロエチル基であるマロノニトリル化合物；

15 式（I）において、 $R^4$  がペンタフルオロエチル基であるマロノニトリル化合物；

式（I）において、 $R^4$  が 3, 3, 3-トリフルオロプロピル基であるマロノニトリル化合物；

式（I）において、 $R^4$  が 2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル基であるマロノニトリル化合物；

20 式（I）において、 $R^4$  がC 3-C 6シクロアルキル基であるマロノニトリル化合物；

式（I）において、 $R^4$  が 2, 2-ジクロロシクロプロピル基であるマロノニトリル化合物；

式（I）において、 $R^4$  がシクロプロピル基であるマロノニトリル化合物；

25 式（I）において、 $R^4$  がシクロブチル基であるマロノニトリル化合物；

式（I）において、 $R^3$  が水素原子であり、 $R^4$  がビニル基または2-プロペニル基であるマロノニトリル化合物；

式（I）において、 $R^3$  が水素原子であり、 $R^4$  が、2, 2-ジフルオロビニル基、1-(トリフルオロメチル)ビニル基、3, 3-ジフルオロ-2-プロペニル基、

30 2, 3, 3-トリフルオロ-2-プロペニル基または3, 3, 3-トリフルオロ-1-プロペニル基であるマロノニトリル化合物；

式（I）において、 $R^3$  が水素原子であり、 $R^4$  がフルオロメチル基、2, 2-ジ

フルオロエチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、1, 1, 2, 2, 2-ペンタフルオロエチル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基または2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル基であるマロノニトリル化合物；

5 式(I)において、 $R^3$  が水素原子であり、 $R^4$  がシクロプロピル基、シクロブチル基または2, 2-ジクロロシクロプロピル基であるマロノニトリル化合物；

式(I)において、 $R^1$ 、 $R^2$  及び $R^3$  が水素原子であり、 $R^4$  がビニル基または2-プロペニル基であるマロノニトリル化合物；

10 式(I)において、 $R^1$ 、 $R^2$  及び $R^3$  が水素原子であり、 $R^4$  が2, 2-ジフルオロビニル基、1-(トリフルオロメチル)ビニル基、3, 3-ジフルオロ-2-プロペニル基、2, 3, 3-トリフルオロ-2-プロペニル基または3, 3, 3-トリフルオロ-1-プロペニル基であるマロノニトリル化合物；

15 式(I)において、 $R^1$  及び $R^3$  が水素原子であり、 $R^2$  がメチル基であり、 $R^4$  が2, 2-ジフルオロビニル基または1-(トリフルオロメチル)ビニル基、3, 3-ジフルオロ-2-プロペニル基、2, 3, 3-トリフルオロ-2-プロペニル基または3, 3, 3-トリフルオロ-1-プロペニル基であるマロノニトリル化合物；

20 式(I)において、 $R^1$ 、 $R^2$  及び $R^3$  が水素原子であり、 $R^4$  がフルオロメチル基、2, 2-ジフルオロエチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、ペンタフルオロエチル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基または2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル基であるマロノニトリル化合物；

式(I)において、 $R^1$  及び $R^3$  が水素原子であり、 $R^2$  がメチル基であり、 $R^4$  がフルオロメチル基、2, 2-ジフルオロエチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、ペンタフルオロエチル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基または2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル基であるマロノニトリル化合物；

25 式(I)において、 $R^1$ 、 $R^2$  及び $R^3$  が水素原子であり、 $R^4$  がシクロプロピル基、シクロブチル基または2, 2-ジクロロシクロプロピル基であるマロノニトリル化合物；

式(I)において、 $X^1$ 、 $X^2$  及び $X^3$  が各々 $CR^6$  であるマロノニトリル化合物；

30 式(I)において、 $X^1$  が窒素原子であり、 $X^2$  及び $X^3$  が各々 $CR^6$  であるマロノニトリル化合物；

式(I)において、 $X^2$  が窒素原子であり、 $X^1$  及び $X^3$  が各々 $CR^6$  であるマロ

ノニトリル化合物；

式（I）において、 $X^3$  が窒素原子であり、 $X^1$  及び  $X^2$  が各々  $CR^6$  であるマロノニトリル化合物；

式（I）において、 $X^1$  及び  $X^2$  が窒素原子であり、 $X^3$  が  $CR^6$  であるマロノニトリル化合物；

5

式（I）において、 $X^1$  及び  $X^3$  が窒素原子であり、 $X^2$  が  $CR^6$  であるマロノニトリル化合物；

式（I）において、 $X^1$ 、 $X^2$  及び  $X^3$  が窒素原子であるマロノニトリル化合物；

10 式（I）において、 $X^3$  が  $CR^6$  であり、該  $R^6$  が少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC1－C5アルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC2－C5アルケニル基、又は、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC2－C5アルキニル基であるマロノニトリル化合物；

式（I）において、 $X^3$  が  $CR^6$  であり、該  $R^6$  がエチル基であるマロノニトリル化合物；

15

式（I）において、 $X^3$  が  $CR^6$  であり、該  $R^6$  が1－メチルエチル基であるマロノニトリル化合物；

式（I）において、 $X^3$  が  $CR^6$  であり、該  $R^6$  が1，1－ジメチルエチル基であるマロノニトリル化合物；

20 式（I）において、 $X^3$  が  $CR^6$  であり、該  $R^6$  が2，2－ジメチルプロピル基であるマロノニトリル化合物；

式（I）において、 $X^3$  が  $CR^6$  であり、該  $R^6$  がトリフルオロメチル基であるマロノニトリル化合物；

式（I）において、 $X^3$  が  $CR^6$  であり、該  $R^6$  がペンタフルオロエチル基であるマロノニトリル化合物；

25

式（I）において、 $X^3$  が  $CR^6$  であり、該  $R^6$  が1－メチルビニル基であるマロノニトリル化合物；

式（I）において、 $X^3$  が  $CR^6$  であり、該  $R^6$  がエチニル基であるマロノニトリル化合物；

30 式（I）において、 $X^3$  が  $CR^6$  であり、該  $R^6$  が少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC3－C6シクロアルキル基であるマロノニトリル化合物；



式 (I) において、 $X^3$  が  $CR^6$  であり、該  $R^6$  がシクロプロピル基であるマロノニトリル化合物；

式 (I) において、 $X^3$  が  $CR^6$  であり、該  $R^6$  が 1-メチルシクロプロピル基であるマロノニトリル化合物；

- 5 式 (I) において、 $X^3$  が  $CR^6$  であり、該  $R^6$  が少なくとも 1 個のハロゲン原子で置換されていてもよい C 1-C 5 アルコキシ基、少なくとも 1 個のハロゲン原子で置換されていてもよい C 3-C 6 アルケニルオキシ基、又は、少なくとも 1 個のハロゲン原子で置換されていてもよい C 3-C 6 アルキニルオキシ基であるマロノニトリル化合物；

- 10 式 (I) において、 $X^3$  が  $CR^6$  であり、該  $R^6$  がプロパルギルオキシ基であるマロノニトリル化合物；

式 (I) において、 $X^3$  が  $CR^6$  であり、該  $R^6$  が 2-ブチニルオキシ基であるマロノニトリル化合物；

- 15 式 (I) において、 $X^3$  が  $CR^6$  であり、該  $R^6$  が 3-ブチニルオキシ基であるマロノニトリル化合物；

式 (I) において、 $X^3$  が  $CR^6$  であり、該  $R^6$  が少なくとも 1 個のハロゲン原子で置換されていてもよい C 1-C 5 アルキルチオ基、少なくとも 1 個のハロゲン原子で置換されていてもよい C 1-C 5 アルキルスルフィニル基、又は、少なくとも 1 個のハロゲン原子で置換されていてもよい C 1-C 5 アルキルスルホニル

- 20 基であるマロノニトリル化合物；

式 (I) において、 $X^3$  が  $CR^6$  であり、該  $R^6$  がメチルチオ基であるマロノニトリル化合物；

式 (I) において、 $X^3$  が  $CR^6$  であり、該  $R^6$  がトリフルオロメチルチオ基であるマロノニトリル化合物；

- 25 式 (I) において、 $X^3$  が  $CR^6$  であり、該  $R^6$  がプロパルギルチオ基であるマロノニトリル化合物；

式 (I) において、 $X^3$  が  $CR^6$  であり、該  $R^6$  がメチルスルフィニル基であるマロノニトリル化合物；

- 30 式 (I) において、 $X^3$  が  $CR^6$  であり、該  $R^6$  がトリフルオロメチルスルフィニル基であるマロノニトリル化合物；

式 (I) において、 $X^3$  が  $CR^6$  であり、該  $R^6$  がメチルスルホニル基であるマロノニトリル化合物；

式 (I) において、 $X^3$  が  $CR^6$  であり、該  $R^6$  がシアノ基であるマロノニトリル化合物；

式 (I) において、 $X^3$  が  $CR^6$  であり、該  $R^6$  がハロゲン原子であるマロノニトリル化合物；

- 5 式 (I) において、 $X^3$  が  $CR^6$  であり、該  $R^6$  が臭素原子であるマロノニトリル化合物；

式 (I) において、 $X^3$  が  $CR^6$  であり、該  $R^6$  が塩素原子であるマロノニトリル化合物；

- 10 式 (I) において、 $X^3$  が  $CR^6$  であり、該  $R^6$  がフッ素原子であるマロノニトリル化合物；

式 (I) において、 $X^3$  が  $CR^6$  であり、該  $R^6$  がニトロ基であるマロノニトリル化合物；

- 15 式 (I) において、 $R^1$  水素原子であり、 $R^2$  が少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよい  $C1-C3$  アルキル基又は水素原子であるマロノニトリル化合物；

- 20 式 (I) において、 $R^1$  が少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよい  $C1-C3$  アルキル基又は水素原子であり、 $R^2$  が少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよい  $C1-C3$  アルキル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよい  $C1-C3$  アルコキシ基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよい  $C2-C5$  アルケニル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよい  $C2-C5$  アルキニル基、シアノ基又は水素原子であるマロノニトリル化合物；

- 25 式 (I) において、 $R^3$  及び  $R^4$  は各々、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよい  $C1-C5$  アルキル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよい  $C2-C5$  アルケニル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよい  $C2-C5$  アルキニル基、少なくとも1個のハロゲン原子又は少なくとも1個の  $C1-C3$  アルキル基で置換されていてもよい  $C3-C5$  シクロアルキル基であるか、或いは  $R^3$  と  $R^4$  とが互いに末端で結合して少なくとも1  
30 個のハロゲン原子で置換されていてもよい  $C2-C6$  アルカンジイル基であるマロノニトリル化合物；

式 (I) において、 $R^1$  が水素原子であり、 $R^2$  が少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 1 - C 3 アルキル基又は水素原子であり、 $R^3$  及び  $R^4$  は各々、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 1 - C 5 アルキル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 2 - C 5 アルケニル基、少なくとも1個のハロゲン原子又は少なくとも1個のC 1 - C 3 アルキル基で置換されていてもよいC 3 - C 5 シクロアルキル基であるか、或いは  $R^3$  と  $R^4$  とが互いに末端で結合して少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 2 - C 6 アルカンジイル基であるマロノニトリル化合物；

式 (I) において、 $R^1$  が少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 1 - C 3 アルキル基又は水素原子であり、 $R^2$  が少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 1 - C 3 アルキル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 1 - C 3 アルコキシ基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 2 - C 5 アルケニル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 2 - C 5 アルキニル基、シアノ基又は水素原子であり、 $R^3$  及び  $R^4$  は各々、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 1 - C 5 アルキル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 2 - C 5 アルケニル基、少なくとも1個のハロゲン原子又は少なくとも1個のC 1 - C 3 アルキル基で置換されていてもよいC 3 - C 5 シクロアルキル基であるか、或いは  $R^3$  と  $R^4$  とが互いに末端で結合して少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 2 - C 6 アルカンジイル基であるマロノニトリル化合物；

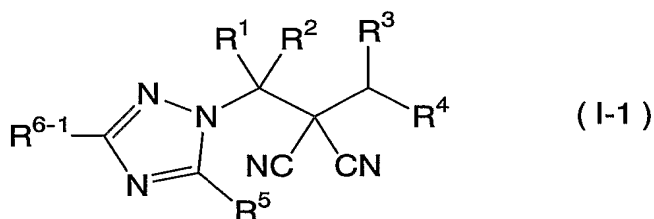
式 (I) において、 $R^3$  が水素原子であり、 $R^4$  が少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 1 - C 5 アルキル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 2 - C 5 アルケニル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 2 - C 5 アルキニル基であるか、或いは  $R^3$  と  $R^4$  とが互いに末端で結合してC 2 - C 6 アルカンジイル基であるマロノニトリル化合物；

式 (I) において、 $R^1$  水素原子であり、 $R^2$  が少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 1 - C 5 アルキル基又は水素原子であり、 $R^3$  が水素原

子であり、少なくとも1個の $R^4$ が少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC1-C3アルキル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC2-C5アルケニル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC2-C5アルキニル基であるか、或いは $R^3$ と $R^4$ とが互いに末端で結合してC2-C6アルカンジイル基であるマロノニトリル化合物；

式(I)において、 $R^1$ が少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC1-C3アルキル基又は水素原子であり、 $R^2$ が少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC1-C3アルキル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC1-C3アルコキシ基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC2-C5アルケニル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC2-C5アルキニル基、シアノ基又は水素原子であり、 $R^3$ が水素原子であり、 $R^4$ が少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC1-C5アルキル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC2-C5アルケニル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC2-C5アルキニル基であるか、或いは $R^3$ と $R^4$ とが互いに末端で結合してC2-C6アルカンジイル基であるマロノニトリル化合物；

式(I-1)



[式中、

$R^1$ は少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC1-C5アルキル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC2-C5アルケニル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC2-C5アルキニル基又は水素原子を表し、

$R^2$ は少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC1-C5アルキル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC1-C5アルコキシ基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC2-C5アルケニル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC2-C5ア

ルキニル基、シアノ基又は水素原子を表し、

$R^3$  及び  $R^4$  は各々、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC1-C5アルキル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC2-C5アルケニル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC2-C5アルキニル基、少なくとも1個のハロゲン原子又は少なくとも1個のC1-C3アルキル基で置換されていてもよいC3-C5シクロアルキル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC4-C5シクロアルケニル基若しくは水素原子を表すか、

或いは  $R^3$  と  $R^4$  とが互いに末端で結合して少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC2-C6アルカンジイル基、若しくは、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC4-C6アルケンジイル基を表し、

$R^5$  及び  $R^{6-1}$  は各々、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基、メルカプト基、ホルミル基、 $SF_5$  基、カルボキシ基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC1-C5アルキル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC2-C5アルケニル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC2-C5アルキニル基、少なくとも1個のハロゲン原子又は少なくとも1個のC1-C3アルキル基で置換されていてもよいC3-C6シクロアルキル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC1-C5アルコキシ基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC3-C6アルケニルオキシ基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC3-C6アルキニルオキシ基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC1-C5アルキルチオ基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC3-C5アルケニルチオ基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC3-C5アルキニルチオ基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC1-C5アルキルスルフィニル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC1-C5アルキルスルホニル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC2-C6アルキルカルボニル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC2-C5アルコキシカルボニル基、フェニル基又は水素原子を表す。]

で示されるマロノニトリル化合物；

式(I-1)において、 $R^1$  が少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていて

もよい C 1 - C 5 アルキル基、少なくとも 1 個のハロゲン原子で置換されていて  
もよい C 2 - C 5 アルケニル基、少なくとも 1 個のハロゲン原子で置換されてい  
てもよい C 2 - C 5 アルキニル基又は水素原子であり、

5  $R^2$  が少なくとも 1 個のハロゲン原子で置換されていてよい C 1 - C 5 アルキ  
ル基、少なくとも 1 個のハロゲン原子で置換されていてよい C 1 - C 5 アルコ  
キシ基、少なくとも 1 個のハロゲン原子で置換されていてよい C 2 - C 5 アル  
ケニル基、少なくとも 1 個のハロゲン原子で置換されていてよい C 2 - C 5 ア  
ルキニル基、シアノ基又は水素原子であり、

10  $R^3$  及び  $R^4$  が各々、少なくとも 1 個のハロゲン原子で置換されていてよい C 1  
- C 5 アルキル基、少なくとも 1 個のハロゲン原子で置換されていてよい C 2  
- C 5 アルケニル基、少なくとも 1 個のハロゲン原子で置換されていてよい C  
2 - C 5 アルキニル基、少なくとも 1 個のハロゲン原子又は少なくとも 1 個の C  
1 - C 3 アルキル基で置換されていてよい C 3 - C 5 シクロアルキル基、少な  
くとも 1 個のハロゲン原子で置換されていてよい C 4 - C 5 シクロアルケニル  
15 基若しくは水素原子であるか、

或いは  $R^3$  と  $R^4$  とが互いに末端で結合して少なくとも 1 個のハロゲン原子で置  
換されていてよい C 2 - C 6 アルカンジイル基、若しくは、少なくとも 1 個の  
ハロゲン原子で置換されていてよい C 4 - C 6 アルケンジイル基であり、

$R^5$  が水素原子であり、

20  $R^{6-1}$  が各々ハロゲン原子、少なくとも 1 個のハロゲン原子で置換されていて  
もよい C 1 - C 5 アルキル基、少なくとも 1 個のハロゲン原子で置換されていて  
もよい C 1 - C 5 アルコキシ基、少なくとも 1 個のハロゲン原子で置換されてい  
てもよい C 1 - C 5 アルキルチオ基又は水素原子であるマロノニトリル化合物；

25 式 (I - 1) において、 $R^1$  が少なくとも 1 個のハロゲン原子で置換されていて  
もよい C 1 - C 5 アルキル基、少なくとも 1 個のハロゲン原子で置換されてい  
てもよい C 2 - C 5 アルケニル基、少なくとも 1 個のハロゲン原子で置換されてい  
てもよい C 2 - C 5 アルキニル基又は水素原子であり、

30  $R^2$  が少なくとも 1 個のハロゲン原子で置換されていてよい C 1 - C 5 アルキ  
ル基、少なくとも 1 個のハロゲン原子で置換されていてよい C 1 - C 5 アルコ  
キシ基、少なくとも 1 個のハロゲン原子で置換されていてよい C 2 - C 5 アル  
ケニル基、少なくとも 1 個のハロゲン原子で置換されていてよい C 2 - C 5 ア

ルキニル基、シアノ基又は水素原子であり、

$R^3$  及び  $R^4$  が各々、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC1-C5アルキル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC2-C5アルケニル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC2-C5アルキニル基、少なくとも1個のハロゲン原子で又は少なくとも1個のC1-C3アルキル基置換されていてもよいC3-C5シクロアルキル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC4-C5シクロアルケニル基若しくは水素原子であり、

$R^5$ が水素原子であり、

10  $R^{6-1}$ が各々ハロゲン原子、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC1-C5アルキル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC1-C5アルコキシ基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC1-C5アルキルチオ基又は水素原子であるマロノニトリル化合物；

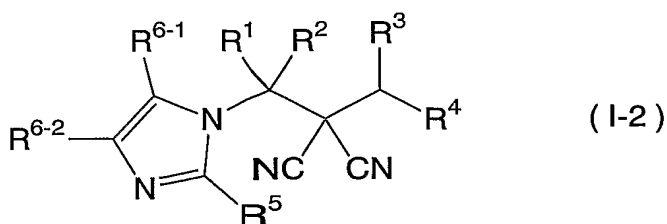
15 式(I-1)において、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 及び $R^5$ が水素原子であり、 $R^4$ が少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC1-C5アルキル基、又は少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC2-C5アルケニル基であり、 $R^{6-1}$ がハロゲン原子、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC1-C5アルキル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC1-C5アルコキシ基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC1-C5アルキルチオ基又は水素原子であるマロノニトリル化合物；

式(I-1)において、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 及び $R^5$ が水素原子であり、

25  $R^4$ が2, 2, 2-トリフルオロエチル基又はビニル基であり、 $R^{6-1}$ が各々ハロゲン原子、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC1-C5アルキル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC1-C5アルコキシ基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC1-C5アルキルチオ基又は水素原子であるマロノニトリル化合物；

30

式(I-2)



[式中、

R<sup>1</sup> は少なくとも 1 個のハロゲン原子で置換されていてもよい C 1 - C 5 アルキ  
 5 ニル基、少なくとも 1 個のハロゲン原子で置換されていてもよい C 2 - C 5 アル  
 キニル基又は水素原子を表し、

R<sup>2</sup> は少なくとも 1 個のハロゲン原子で置換されていてもよい C 1 - C 5 アルキ  
 ル基、少なくとも 1 個のハロゲン原子で置換されていてもよい C 1 - C 5 アルコ  
 キシ基、少なくとも 1 個のハロゲン原子で置換されていてもよい C 2 - C 5 アル  
 10 ケニル基、少なくとも 1 個のハロゲン原子で置換されていてもよい C 2 - C 5 ア  
 ルキニル基、シアノ基又は水素原子を表し、

R<sup>3</sup> 及び R<sup>4</sup> は各々、少なくとも 1 個のハロゲン原子で置換されていてもよい C 1  
 - C 5 アルキル基、少なくとも 1 個のハロゲン原子で置換されていてもよい C 2  
 - C 5 アルケニル基、少なくとも 1 個のハロゲン原子で置換されていてもよい C  
 15 2 - C 5 アルキニル基、少なくとも 1 個のハロゲン原子又は少なくとも 1 個の C  
 1 - C 3 アルキル基で置換されていてもよい C 3 - C 5 シクロアルキル基、少な  
 くとも 1 個のハロゲン原子で置換されていてもよい C 4 - C 5 シクロアルケニル  
 基若しくは水素原子を表すか、

或いは R<sup>3</sup> と R<sup>4</sup> とが互いに末端で結合して少なくとも 1 個のハロゲン原子で置  
 20 換されていてもよい C 2 - C 6 アルカンジイル基、若しくは、少なくとも 1 個の  
 ハロゲン原子で置換されていてもよい C 4 - C 6 アルケンジイル基を表し、

R<sup>5</sup>、R<sup>6-1</sup> 及び R<sup>6-2</sup> は各々、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ヒドロ  
 キシル基、メルカプト基、ホルミル基、SF<sub>5</sub> 基、カルボキシル基、少なくとも  
 1 個のハロゲン原子で置換されていてもよい C 1 - C 5 アルキル基、少なくとも  
 25 1 個のハロゲン原子で置換されていてもよい C 2 - C 5 アルケニル基、少なく  
 とも 1 個のハロゲン原子で置換されていてもよい C 2 - C 5 アルキニル基、少な  
 くとも 1 個のハロゲン原子又は少なくとも 1 個の C 1 - C 3 アルキル基で置換され  
 ていてもよい C 3 - C 6 シクロアルキル基、少なくとも 1 個のハロゲン原子で置



換されていてもよいC 1 - C 5 アルコキシ基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 3 - C 6 アルケニルオキシ基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 3 - C 6 アルキニルオキシ基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 1 - C 5 アルキルチオ基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 3 - C 5 アルケニルチオ基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 3 - C 5 アルキニルチオ基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 1 - C 5 アルキルスルフィニル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 1 - C 5 アルキルスルホニル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 2 - C 6 アルキルカルボニル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 2 - C 5 アルコキシカルボニル基、フェニル基又は水素原子を表す。]

で示されるマロノニトリル化合物；

式 (I - 2) において、 $R^1$  が少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 1 - C 5 アルキル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 2 - C 5 アルケニル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 2 - C 5 アルキニル基又は水素原子であり、 $R^2$  が少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 1 - C 5 アルキル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 1 - C 5 アルコキシ基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 2 - C 5 アルケニル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 2 - C 5 アルキニル基、シアノ基又は水素原子であり、 $R^3$  及び $R^4$  が各々少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 1 - C 5 アルキル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 2 - C 5 アルケニル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 2 - C 5 アルキニル基、少なくとも1個のハロゲン原子又は少なくとも1個のC 1 - C 3 アルキル基で置換されていてもよいC 3 - C 5 シクロアルキル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 4 - C 5 シクロアルケニル基若しくは水素原子であるか、  
或いは $R^3$  と $R^4$  とが互いに末端で結合して少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 2 - C 6 アルカンジイル基、若しくは、少なくとも1個の

ハロゲン原子で置換されていてもよいC 4－C 6アルケンジイル基であり、  
R<sup>5</sup>が水素原子であり、

R<sup>6-1</sup>、及びR<sup>6-2</sup>が各々ハロゲン原子、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 1－C 5アルキル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 1－C 5アルコキシ基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 1－C 5アルキルチオ基又は水素原子であるマロノニトリル化合物；

式（I－2）において、R<sup>1</sup>が少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 1－C 5アルキル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 2－C 5アルケニル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 2－C 5アルキニル基又は水素原子であり、

R<sup>2</sup>が少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 1－C 5アルキル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 1－C 5アルコキシ基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 2－C 5アルケニル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 2－C 5アルキニル基、シアノ基又は水素原子であり、

R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>が各々、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 1－C 5アルキル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 2－C 5アルケニル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 2－C 5アルキニル基、少なくとも1個のハロゲン原子又は少なくとも1個のC 1－C 3アルキル基で置換されていてもよいC 3－C 5シクロアルキル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 4－C 5シクロアルケニル基若しくは水素原子であり、

R<sup>5</sup>が水素原子であり、

R<sup>6-1</sup>、及びR<sup>6-2</sup>が各々ハロゲン原子、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 1－C 5アルキル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 1－C 5アルコキシ基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 1－C 5アルキルチオ基又は水素原子であるマロノニトリル化合物；

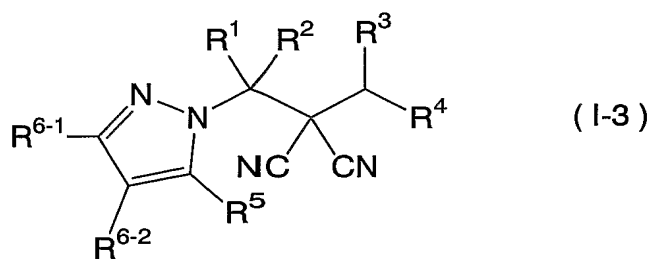
式（I－2）において、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>5</sup>が水素原子であり、

$R^4$  が少なくとも 1 個のハロゲン原子で置換されていてもよい C 1 - C 5 アルキル基、又は少なくとも 1 個のハロゲン原子で置換されていてもよい C 2 - C 5 アルケニル基であり、

- 5  $R^{6-1}$ 、及び  $R^{6-2}$  が各々ハロゲン原子、少なくとも 1 個のハロゲン原子で置換されていてもよい C 1 - C 5 アルキル基、少なくとも 1 個のハロゲン原子で置換されていてもよい C 1 - C 5 アルコキシ基、少なくとも 1 個のハロゲン原子で置換されていてもよい C 1 - C 5 アルキルチオ基又は水素原子であるマロノニトリル化合物；

- 10 式 (I - 2) において、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  及び  $R^5$  が水素原子であり、 $R^4$  が 2, 2, 2 - トリフルオロエチル基又はビニル基であり、 $R^{6-1}$ 、及び  $R^{6-2}$  が各々ハロゲン原子、少なくとも 1 個のハロゲン原子で置換されていてもよい C 1 - C 5 アルキル基、少なくとも 1 個のハロゲン原子で置換されていてもよい C 1 - C 5 アルコキシ基、少なくとも 1 個のハロゲン原子で置換されていてもよい C 1 - C 5 アルキルチオ基又は水素原子であるマロノニトリル化合物；
- 15

式 (I - 3)



- 20 [式中、  
 $R^1$  は少なくとも 1 個のハロゲン原子で置換されていてもよい C 1 - C 5 アルキル基、少なくとも 1 個のハロゲン原子で置換されていてもよい C 2 - C 5 アルケニル基、少なくとも 1 個のハロゲン原子で置換されていてもよい C 2 - C 5 アルキニル基又は水素原子を表し、  
 25  $R^2$  は少なくとも 1 個のハロゲン原子で置換されていてもよい C 1 - C 5 アルキル基、少なくとも 1 個のハロゲン原子で置換されていてもよい C 1 - C 5 アルコキシ基、少なくとも 1 個のハロゲン原子で置換されていてもよい C 2 - C 5 アルケニル基、少なくとも 1 個のハロゲン原子で置換されていてもよい C 2 - C 5 ア

ルキニル基、シアノ基又は水素原子を表し、

$R^3$  及び  $R^4$  は各々、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 1 – C 5 アルキル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 2 – C 5 アルケニル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 2 – C 5 アルキニル基、少なくとも1個のハロゲン原子又は少なくとも1個のC 1 – C 3 アルキル基で置換されていてもよいC 3 – C 5 シクロアルキル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 4 – C 5 シクロアルケニル基若しくは水素原子を表すか、

或いは  $R^3$  と  $R^4$  とが互いに末端で結合して少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 2 – C 6 アルカンジイル基、若しくは、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 4 – C 6 アルケンジイル基を表し、

$R^5$ 、 $R^{6-1}$  及び  $R^{6-2}$  は各々、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシル基、メルカプト基、ホルミル基、 $SF_5$  基、カルボキシル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 1 – C 5 アルキル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 2 – C 5 アルケニル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 2 – C 5 アルキニル基、少なくとも1個のハロゲン原子又は少なくとも1個のC 1 – C 3 アルキル基で置換されていてもよいC 3 – C 6 シクロアルキル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 1 – C 5 アルコキシ基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 3 – C 6 アルケニルオキシ基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 3 – C 6 アルキニルオキシ基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 1 – C 5 アルキルチオ基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 3 – C 5 アルケニルチオ基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 3 – C 5 アルキニルチオ基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 1 – C 5 アルキルスルフィニル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 1 – C 5 アルキルスルホニル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 2 – C 6 アルキルカルボニル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 2 – C 5 アルコキシカルボニル基、フェニル基又は水素原子を表す。]

で示されるマロノニトリル化合物；

式 (I-3) において、 $R^1$  が少なくとも 1 個のハロゲン原子で置換されていてもよい C 1-C 5 アルキル基、少なくとも 1 個のハロゲン原子で置換されていてもよい C 2-C 5 アルケニル基、少なくとも 1 個のハロゲン原子で置換されていてもよい C 2-C 5 アルキニル基又は水素原子であり、

5  $R^2$  が少なくとも 1 個のハロゲン原子で置換されていてもよい C 1-C 5 アルキル基、少なくとも 1 個のハロゲン原子で置換されていてもよい C 1-C 5 アルコキシ基、少なくとも 1 個のハロゲン原子で置換されていてもよい C 2-C 5 アルケニル基、少なくとも 1 個のハロゲン原子で置換されていてもよい C 2-C 5 アルキニル基、シアノ基又は水素原子であり、

10  $R^3$  及び  $R^4$  が各々、少なくとも 1 個のハロゲン原子で置換されていてもよい C 1-C 5 アルキル基、少なくとも 1 個のハロゲン原子で置換されていてもよい C 2-C 5 アルケニル基、少なくとも 1 個のハロゲン原子で置換されていてもよい C 2-C 5 アルキニル基、少なくとも 1 個のハロゲン原子又は少なくとも 1 個の C 1-C 3 アルキル基で置換されていてもよい C 3-C 5 シクロアルキル基、少なくとも 1 個のハロゲン原子で置換されていてもよい C 4-C 5 シクロアルケニル基若しくは水素原子であるか、

或いは  $R^3$  と  $R^4$  とが互いに末端で結合して少なくとも 1 個のハロゲン原子で置換されていてもよい C 2-C 6 アルカンジイル基、若しくは、少なくとも 1 個のハロゲン原子で置換されていてもよい C 4-C 6 アルケンジイル基であり、

20  $R^5$  が水素原子であり、

$R^{6-1}$ 、及び  $R^{6-2}$  が各々ハロゲン原子、少なくとも 1 個のハロゲン原子で置換されていてもよい C 1-C 5 アルキル基、少なくとも 1 個のハロゲン原子で置換されていてもよい C 1-C 5 アルコキシ基、少なくとも 1 個のハロゲン原子で置換されていてもよい C 1-C 5 アルキルチオ基又は水素原子であるマロノニトリル

25 化合物；

式 (I-3) において、 $R^1$  が少なくとも 1 個のハロゲン原子で置換されていてもよい C 1-C 5 アルキル基、少なくとも 1 個のハロゲン原子で置換されていてもよい C 2-C 5 アルケニル基、少なくとも 1 個のハロゲン原子で置換されていてもよい C 2-C 5 アルキニル基又は水素原子であり、

30  $R^2$  が少なくとも 1 個のハロゲン原子で置換されていてもよい C 1-C 5 アルキル基、少なくとも 1 個のハロゲン原子で置換されていてもよい C 1-C 5 アルコ

キシ基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 2 - C 5 アルケニル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 2 - C 5 アルキニル基、シアノ基又は水素原子であり、

R<sup>5</sup>が水素原子であり、

- 5 R<sup>3</sup> 及びR<sup>4</sup> が各々少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 1 - C 5 アルキル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 2 - C 5 アルケニル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 2 - C 5 アルキニル基、少なくとも1個のハロゲン原子又は少なくとも1個のC 1 - C 3 アルキル基で置換されていてもよいC 3 - C 5 シクロアルキル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 4 - C 5 シクロアルケニル  
10 基若しくは水素原子であり、

- R<sup>6-1</sup>、及びR<sup>6-2</sup>が各々ハロゲン原子、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 1 - C 5 アルキル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 1 - C 5 アルコキシ基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換  
15 されていてもよいC 1 - C 5 アルキルチオ基又は水素原子であるマロノニトリル化合物；

式 (I-3) において、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> 及びR<sup>5</sup>が水素原子であり、

- R<sup>4</sup> が少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 1 - C 5 アルキル基、又は少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 2 - C 5 アルケニル基であり、  
20

- R<sup>6-1</sup>、及びR<sup>6-2</sup>が各々ハロゲン原子、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 1 - C 5 アルキル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 1 - C 5 アルコキシ基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 1 - C 5 アルキルチオ基又は水素原子であるマロノニトリル  
25 化合物；

式 (I-3) において、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、及びR<sup>5</sup>が水素原子であり、

- R<sup>4</sup> が少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 1 - C 5 アルキル基、又は、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 2 - C 5 アルケニル基であり、  
30

R<sup>6-1</sup>がハロゲン原子、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 1 - C 5 アルキル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよい

C 1 - C 5 アルコキシ基、少なくとも 1 個のハロゲン原子で置換されていてもよい C 1 - C 5 アルキルチオ基又は水素原子であり、

R<sup>6-2</sup> がハロゲン原子又は水素原子であるマロノニトリル化合物；

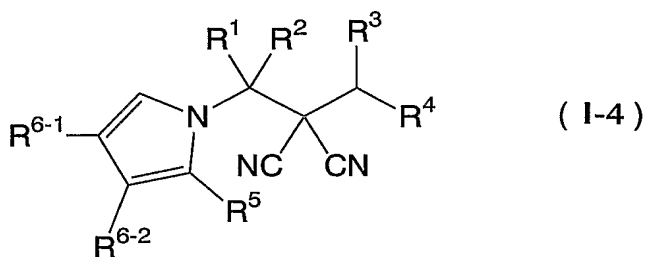
- 5 式 (I - 3) において、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> 及び R<sup>5</sup> が水素原子であり、  
 R<sup>4</sup> が 2, 2, 2 - トリフルオロエチル基又はビニル基であり、  
 R<sup>6-1</sup>、及び R<sup>6-2</sup> が各々ハロゲン原子、少なくとも 1 個のハロゲン原子で置換されていてもよい C 1 - C 5 アルキル基、少なくとも 1 個のハロゲン原子で置換されていてもよい C 1 - C 5 アルコキシ基、少なくとも 1 個のハロゲン原子で置換されていてもよい C 1 - C 5 アルキルチオ基又は水素原子であるマロノニトリル  
 10 化合物；

式 (I - 3) において、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> 及び R<sup>5</sup> が水素原子であり、  
 R<sup>4</sup> が 2, 2, 2 - トリフルオロエチル基又はビニル基であり、

- 15 R<sup>6-1</sup> がハロゲン原子、少なくとも 1 個のハロゲン原子で置換されていてもよい C 1 - C 5 アルキル基、少なくとも 1 個のハロゲン原子で置換されていてもよい C 1 - C 5 アルコキシ基、少なくとも 1 個のハロゲン原子で置換されていてもよい C 1 - C 5 アルキルチオ基又は水素原子であり、  
 R<sup>6-3</sup> がハロゲン原子、又は水素原子であるマロノニトリル化合物；

20

式 (I - 4)



[式中、

- R<sup>1</sup> は少なくとも 1 個のハロゲン原子で置換されていてもよい C 1 - C 5 アルキ  
 25 ル基、少なくとも 1 個のハロゲン原子で置換されていてもよい C 2 - C 5 アルケ  
 ニル基、少なくとも 1 個のハロゲン原子で置換されていてもよい C 2 - C 5 アル  
 キニル基又は水素原子を表し、

R<sup>2</sup> は少なくとも 1 個のハロゲン原子で置換されていてもよい C 1 - C 5 アルキ

ル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 1 - C 5 アルコキシ基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 2 - C 5 アルケニル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 2 - C 5 アルキニル基、シアノ基又は水素原子を表し、

- 5 R<sup>3</sup> 及びR<sup>4</sup> は各々少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 1 - C 5 アルキル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 2 - C 5 アルケニル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 2 - C 5 アルキニル基、少なくとも1個のハロゲン原子又は少なくとも1個のC 1 - C 3 アルキル基で置換されていてもよいC 3 - C 5 シクロアルキル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 4 - C 5 シクロアルケニル基若しくは水素原子を表すか、

或いはR<sup>3</sup> とR<sup>4</sup> とが互いに末端で結合して少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 2 - C 6 アルカンジイル基、若しくは、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 4 - C 6 アルケンジイル基を表し、

- 15 R<sup>5</sup>、R<sup>6-1</sup> 及び R<sup>6-2</sup> は各々、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基、メルカプト基、ホルミル基、SF<sub>5</sub> 基、カルボキシ基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 1 - C 5 アルキル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 2 - C 5 アルケニル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 2 - C 5 アルキニル基、少なくとも1個のハロゲン原子又は少なくとも1個のC 1 - C 3 アルキル基で置換されていてもよいC 3 - C 6 シクロアルキル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 1 - C 5 アルコキシ基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 3 - C 6 アルケニルオキシ基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 3 - C 6 アルキニルオキシ基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 1 - C 5 アルキルチオ基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 3 - C 5 アルケニルチオ基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 3 - C 5 アルキニルチオ基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 1 - C 5 アルキルスルフィニル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 1 - C 5 アルキルスルホニル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 2 - C 6 アルキルカルボニル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 2 - C 5 アルコキシカルボニル基、フェニル基又は水素原子を表



す。]

で示されるマロノニトリル化合物；

式 (I-4) において、 $R^1$  が少なくとも 1 個のハロゲン原子で置換されていてもよい C 1-アルキル基、少なくとも 1 個のハロゲン原子で置換されていてもよい C 2-C 5 アルケニル基、少なくとも 1 個のハロゲン原子で置換されていてもよい C 2-C 5 アルキニル基又は水素原子であり、

$R^2$  がハロゲン原子で少なくとも 1 個の置換されていてもよい C 1-C 5 アルキル基、ハロゲン原子で少なくとも 1 個の置換されていてもよい C 1-C 5 アルコキシ基、少なくとも 1 個のハロゲン原子で置換されていてもよい C 2-C 5 アルケニル基、少なくとも 1 個のハロゲン原子で置換されていてもよい C 2-C 5 アルキニル基、シアノ基又は水素原子であり、

$R^3$  及び  $R^4$  が各々少なくとも 1 個のハロゲン原子で置換されていてもよい C 1-C 5 アルキル基、少なくとも 1 個のハロゲン原子で置換されていてもよい C 2-C 5 アルケニル基、少なくとも 1 個のハロゲン原子で置換されていてもよい C 2-C 5 アルキニル基、少なくとも 1 個のハロゲン原子又は少なくとも 1 個の C 1-C 3 アルキル基で置換されていてもよい C 3-C 5 シクロアルキル基、少なくとも 1 個のハロゲン原子で置換されていてもよい C 4-C 5 シクロアルケニル基若しくは水素原子であるか、

或いは  $R^3$  と  $R^4$  とが互いに末端で結合して少なくとも 1 個のハロゲン原子で置換されていてもよい C 2-C 6 アルカンジイル基、若しくは、少なくとも 1 個のハロゲン原子で置換されていてもよい C 4-C 6 アルケンジイル基であり、

$R^5$  が水素原子であり、

$R^{6-1}$ 、及び  $R^{6-2}$  が各々ハロゲン原子、少なくとも 1 個のハロゲン原子で置換されていてもよい C 1-C 5 アルキル基、少なくとも 1 個のハロゲン原子で置換されていてもよい C 1-C 5 アルコキシ基、少なくとも 1 個のハロゲン原子で置換されていてもよい C 1-C 5 アルキルチオ基又は水素原子であるマロノニトリル化合物；

式 (I-4) において、 $R^1$  が少なくとも 1 個のハロゲン原子で置換されていてもよい C 1-C 5 アルキル基、少なくとも 1 個のハロゲン原子で置換されていてもよい C 2-C 5 アルケニル基、少なくとも 1 個のハロゲン原子で置換されてい

てもよいC 2－C 5アルキニル基又は水素原子であり、

R<sup>2</sup> が少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 1－C 5アルキル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 1－C 5アルコキシ基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 2－C 5アルケニル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 2－C 5アルキニル基、シアノ基又は水素原子であり、

R<sup>3</sup> 及びR<sup>4</sup> が各々ハロゲン原子で少なくとも1個の置換されていてもよいC 1－C 5アルキル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 2－C 5アルケニル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 2－C 5アルキニル基、少なくとも1個のハロゲン原子又は少なくとも1個のC 1－C 3アルキル基で置換されていてもよいC 3－C 5シクロアルキル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 4－C 5シクロアルケニル基若しくは水素原子であり、

R<sup>5</sup>が水素原子であり、

R<sup>6-1</sup>、及びR<sup>6-2</sup>が各々ハロゲン原子、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 1－C 5アルキル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 1－C 5アルコキシ基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 1－C 5アルキルチオ基又は水素原子であるマロノニトリル化合物；

式（I－4）において、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>5</sup>が水素原子であり、

R<sup>4</sup> が少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 1－C 5アルキル基、又は少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 2－C 5アルケニル基であり、

R<sup>6-1</sup>、及びR<sup>6-2</sup>が各々ハロゲン原子、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 1－C 5アルキル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 1－C 5アルコキシ基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 1－C 5アルキルチオ基又は水素原子であるマロノニトリル化合物；

式（I－4）において、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>5</sup>が水素原子であり、

R<sup>4</sup>が2， 2， 2－トリフルオロエチル基又はビニル基であり、

$R^{6-1}$ 、及び $R^{6-2}$ が各々ハロゲン原子、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC1-C5アルキル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC1-C5アルコキシ基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC1-C5アルキルチオ基又は水素原子であるマロノニトリル化合物。

式(I-1)から式(I-4)で示される化合物において、 $R^{6-1}$ 又は $R^{6-2}$ で示される

ハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、及び臭素原子があげられ、

少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC1-C5アルキル基としては、例えば、トリフルオロメチル基、2,2,2-トリフルオロエチル基等のC1-C5フルオロアルキル基、及び、i-プロピル基、t-ブチル基、1,1-ジメチルプロピル基等の1位が分岐したアルキル基があげられ、

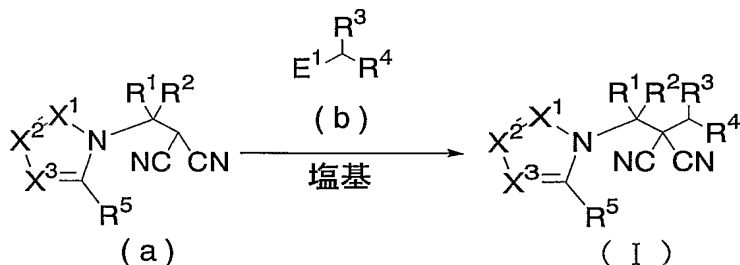
少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC1-C5アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、1-メチルエトキシ基等挙げられ、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC1-C5アルキルチオ基としては、例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、1-メチルエチルチオ基等挙げられる。

次に本発明化合物の製造法について述べる。

本発明化合物は例えば、以下の(製造法1)、(製造法2)にしたがって製造することができる。

#### (製造法1)

化合物(a)と化合物(b)とを反応させる方法



[式中、

$R^1$  は少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC1-C5アルキル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC2-C5アルケニル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC2-C5アルキニル基又は水素原子を表し、

$R^2$  は少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC1-C5アルキル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC1-C5アルコキシ基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC2-C5アルケニル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC2-C5アルキニル基、シアノ基又は水素原子を表し、

$R^3$  及び $R^4$  は各々少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC1-C5アルキル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC2-C5アルケニル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC2-C5アルキニル基、少なくとも1個のハロゲン原子又は少なくとも1個のC1-C3アルキル基で置換されていてもよいC3-C5シクロアルキル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC4-C5シクロアルケニル基若しくは水素原子を表すか、

或いは $R^3$  と $R^4$  とが互いに末端で結合して少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC2-C6アルカンジイル基、若しくは、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC4-C6アルケンジイル基を表し、

$X^1$ 、 $X^2$  及び $X^3$  は各々、窒素原子又は $CR^6$  を表す。

$R^5$  及び $R^6$  は各々、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基、メルカプト基、ホルミル基、 $SF_5$  基、カルボキシ基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC1-C5アルキル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC2-C5アルケニル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC2-C5アルキニル基、少なくとも1個のハロゲン原子又は少なくとも1個のC1-C3アルキル基で置換されていてもよいC3-C6シクロアルキル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC1-C5アルコキシ基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC3-C6アルケニルオキシ基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC3-C6アルキニルオキシ基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC1-C5アルキルチオ基、少なくとも1個のハロゲン

原子で置換されていてもよいC 3－C 5 アルケニルチオ基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 3－C 5 アルキニルチオ基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 1－C 5 アルキルスルフィニル基、  
 5 少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 2－C 6 アルキルカルボニル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 2－C 5 アルコキシカルボニル基、 $NR^{10}R^{11}$  で示される基、 $C(=X^5)NR^{12}R^{13}$  で示される基、 $(CH_2)_mQ$  で示される基、 $C(=NOR^{17})R^{18}$  で示される基又は水素原子を表す。

- 10 なお、1つの $R^5$  及び $R^6$ 、或いは2つの $R^6$  の各々が結合する2個の原子が隣接する場合には、隣接した該2個の原子に結合する $R^5$  と $R^6$  とが、又は隣接した該2個の原子に結合する2個の $R^6$  が互いに末端で結合して、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 2－C 6 アルカンジイル基又はC 4－C 6 アルケンジイル基を表していてもよい。この場合、該アルカンジイル基及び該  
 15 アルケンジイル基を形成する少なくとも1つのメチレン基は、酸素原子、硫黄原子若しくは $NR^7$  で置き換えられえていてもよい。

$R^7$  は少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 1－C 5 アルキル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 3－C 5 アルケニル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 3－C 5 アル  
 20 キニル基、少なくとも1個のハロゲン原子又は少なくとも1個のC 1－C 3 アルキル基で置換されていてもよいC 3－C 6 シクロアルキル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 2－C 6 アルキルカルボニル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 2－C 5 アルコキシカルボニル基又は水素原子を表す。

- 25  $R^{10}$  及び $R^{11}$  は各々、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 1－C 5 アルキル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 3－C 5 アルケニル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 3－C 5 アルキニル基、少なくとも1個のハロゲン原子又は少なくとも1個のC 1－C 3 アルキル基で置換されていてもよいC 3－C 6 シクロアルキル基、(少  
 30 なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 1－C 5 アルコキシ) C 1－C 3 アルキル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 1－C 5 アルキルスルフィニル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されて

いてもよいC 1－C 5アルキルスルホニル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 2－C 6アルキルカルボニル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 2－C 5アルコキシカルボニル基又は水素原子を表し、

- 5 R<sup>12</sup> 及びR<sup>13</sup> は各々、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 1－C 5アルキル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 3－C 5アルケニル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 3－C 5アルキニル基、少なくとも1個のハロゲン原子又は少なくとも1個のC 1－C 3アルキル基で置換されていてもよいC 3－C 6シクロアルキル基、(C H<sub>2</sub>)<sub>m</sub> Qで示される基若しくは水素原子を表すか、

又はR<sup>12</sup> とR<sup>13</sup> とが互いに末端で結合して、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 2－C 6アルカンジイル基、若しくは、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 4－C 6アルケンジイル基を表し、

- 15 R<sup>17</sup> 及びR<sup>18</sup> は各々、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 1－C 5アルキル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 3－C 5アルケニル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 3－C 5アルキニル基、少なくとも1個のハロゲン原子又は少なくとも1個のC 1－C 3アルキル基で置換されていてもよいC 3－C 6シクロアルキル基、(C H<sub>2</sub>)<sub>m</sub> Qで示される基又は水素原子を表し、

- 20 Qは1個以上のR<sup>14</sup> で置換されていてもよいアリール基を表し、

- R<sup>14</sup> は各々、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 1－C 5アルキル基、少なくとも1個のハロゲン原子又は少なくとも1個のC 1－C 3アルキル基で置換されていてもよいC 3－C 6シクロアルキル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 1－C 5アルコキシ基、少なくとも1  
25 個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 1－C 5アルキルチオ基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 3－C 5アルケニルチオ基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 3－C 5アルキニルチオ基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 1－C 5アルキルスルフィニル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 1－  
30 C 5アルキルスルホニル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 2－C 6アルキルカルボニル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 2－C 5アルコキシカルボニル基又はハロゲン原子を表し、

mは0から5のいずれかの整数を表し、

$X^5$  は酸素原子又は硫黄原子を表す。

$E^1$  は脱離基（例えば塩素、臭素、ヨウ素、メタンスルホニル基、トリフルオロメタンスルホニル基、トルエンスルホニル基、メタンスルホニルオキシ基、トリフルオロメタンスルホニルオキシ基、及びトルエンスルホニルオキシ基等）を表す。]

該反応は通常溶媒中、塩基の存在下で行われる。

反応に用いられる溶媒としては、例えば、N，N-ジメチルホルムアミド等の酸アミド類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類、ジメチルスルホキシド、スルホラン等の有機硫黄類、1，2-ジクロロエタン、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類及びそれらの混合物があげられる。

該反応に用いられる塩基としては、例えば、水素化ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等の無機塩基、カリウム-t-ブトキシド等のアルカリ金属アルコキシド、リチウムジイソプロピルアミド等のアルカリ金属アミド類及び4-(ジメチルアミノ)ピリジン、1，4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン、1，8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン等の有機塩基があげられる。

反応に用いられる塩基の量は、化合物(a) 1モルに対して通常1～10モルの割合である。

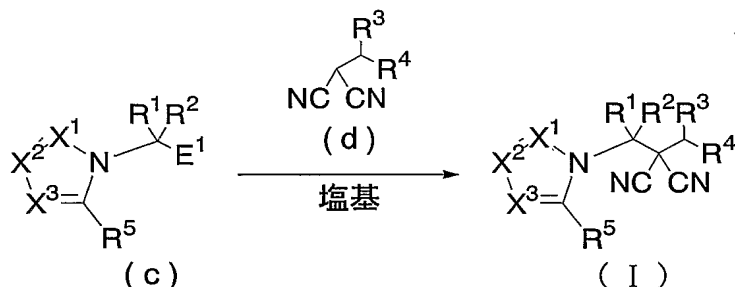
反応に用いられる化合物(b)の量は、化合物(a) 1モルに対し、通常1～10モルの割合である。

該反応の反応温度は通常-20～100℃の範囲であり、反応時間は通常1～24時間の範囲である。

反応終了後は、反応混合物を水に注加し、有機溶媒抽出し、抽出液を濃縮する等、反応混合物を後処理操作に付すことにより、式(I)で示される本発明化合物を単離することができる。単離された式(I)で示される本発明化合物は必要に応じてクロマトグラフィー、再結晶等で精製することもできる。

#### (製造法2)

化合物(c)と化合物(d)とを反応させる方法



[式中、 $E^1$ 、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $X^1$ 、 $X^2$  及び  $X^3$  は前記と同じ意味を表す。]

該反応は通常溶媒中、塩基の存在下で行われる。

反応に用いられる溶媒としては、例えば、N，N－ジメチルホルムアミド等のアミド類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類、ジメチルスルホキシド、スルホラン等の有機硫黄類、1，2－ジクロロエタン、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類及びそれらの混合物があげられる。

該反応に用いられる塩基としては、例えば、水素化ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等の無機塩基、カリウム－*t*－ブトキシド等のアルカリ金属アルコキシド、リチウムジイソプロピルアミド等のアルカリ金属アミド類及び4－ジメチルアミノピリジン、1，4－ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン、1，8－ジアザビシクロ[5.4.0]－7－ウンデセン等の有機塩基があげられる。

反応に用いられる塩基の量は、化合物(c) 1モルに対して通常1～10モルの割合である。

反応に用いられる化合物(d)の量は、化合物(c) 1モルに対し、通常1～10モルの割合である。

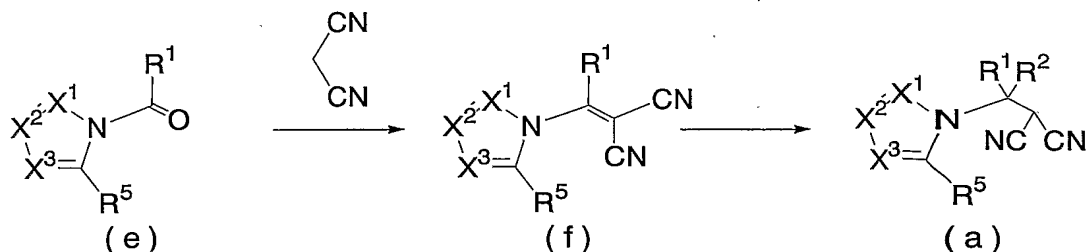
該反応の反応温度は通常－20～100℃の範囲であり、反応時間は通常1～24時間の範囲である。

反応終了後は、反応混合物を水に注加し、有機溶媒抽出し、抽出液を濃縮する等、反応混合物を後処理操作に付すことにより、式(I)で示される本発明化合物を単離することができる。単離され式(I)で示される本発明化合物は必要に応じてクロマトグラフィー、再結晶等で精製することもできる。

次に製造中間体の製造方法を参考製造例として述べる。

(参考製造法1)





[式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^5$ 、 $X^1$ 、 $X^2$  及び  $X^3$  は前記と同じ意味を表す。]

(第1工程)

化合物 (f) は化合物 (e) とマロノニトリルとを反応させることにより製造することができる。

- 5     該反応は通常溶媒中で行われる。反応に用いられる溶媒としては例えばN，N－ジメチルホルムアミド等の酸アミド類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類、クロロホルム、1，2－ジクロロエタン、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類及びそれらの混合物が挙げられる。
- 10

該反応は必要に応じて塩基存在下で行なわれるが、反応に用いられる塩基としては、例えば水酸化テトラブチルアンモニウム等が挙げられる。

反応に用いられる塩基の量は、化合物 (e) 1 モルに対して通常 0.01～0.5 モルの割合である。

- 15    反応に用いられるマロノニトリルの量は、化合物 (e) 1 モルに対して、通常 1～10 モルの割合である。

該反応の反応温度は、通常－20～200℃の範囲であり、反応時間は、通常 1～24 時間の範囲である。

- 20    該反応は、必要により反応によって生成する水を反応系外に除きながら行うこともできる。

反応終了後は、反応混合物を水に注加し、有機溶媒抽出し、抽出液を濃縮する等、反応混合物を後処理操作に付すことにより、化合物 (f) を単離することができる。単離された化合物 (f) は必要に応じてクロマトグラフィー、再結晶等で精製することもできる。

25

(第2工程)

(1)  $R^2$  が少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C5

アルキル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC2-C5アルケニル基、又は、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいアルケニル基である場合；

5 化合物(a)は、化合物(f)と有機金属化合物とを反応させることにより製造することができる。

該反応は通常溶媒中で行われる。

反応に用いられる溶媒としては、例えばジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類及びこれらの混合物が挙げられる。

10 反応に用いられる有機金属化合物としては、例えばヨウ化メチルマグネシウム、臭化エチルマグネシウム、臭化イソプロピルマグネシウム、臭化ビニルマグネシウム、臭化エチニルマグネシウム、ジメチルマグネシウム等の有機マグネシウム化合物、メチルリチウム等の有機リチウム化合物、ジエチル亜鉛等の有機亜鉛化合物及びトリフルオロメチル銅等の有機銅化合物が挙げられる。

15 反応に用いられる有機金属化合物の量は化合物(f) 1モルに対して通常1~10モルの割合である。

該反応は必要に応じて銅塩の存在下で行われる。反応に用いられる銅塩としては例えばヨウ化銅(I)、臭化銅(I)等が挙げられ、反応に用いられる銅塩の量は化合物(f) 1モルに対して通常0.05~1モルの割合である。

20 該反応の反応温度は通常-20~100℃の範囲であり、反応時間通常1~24時間の範囲である。

反応終了後は、反応混合物を水に注加し、有機溶媒抽出し、抽出液を濃縮する等、反応混合物を後処理操作に付すことにより、化合物(a)を単離することができる。単離された化合物(a)は必要に応じてクロマトグラフィー、再結晶等  
25 で精製することもできる。

(2) R<sup>2</sup> が水素原子である場合

化合物(a)は、化合物(f)の還元反応により製造することができる。

該還元反応は通常溶媒中で行われる。

30 反応に用いられる溶媒としては、例えばジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール類、水及びそれらの混合物が挙げられる。

反応に用いられる還元剤としては例えば水素化ホウ素ナトリウムが挙げられる。

反応に用いられる還元剤の量は、化合物（f）1モルに対して通常0.25～2モルの割合である。

5 該反応の反応温度は通常0～50℃の範囲であり、反応時間は通常瞬時～24時間の範囲である。

反応終了後は、反応混合物を水に注加し、有機溶媒抽出して、抽出液を濃縮する等、反応混合物を後処理操作に付すことにより、化合物（a）を単離することができる。単離された化合物（a）は必要に応じてクロマトグラフィー、再結晶等で精製することもできる。

10

（3） $R^2$  がシアノ基である場合

化合物（a）は、化合物（f）とシアン化物とを反応させることにより製造することができる。

該反応は通常溶媒中で行われる。

15 反応に用いられる溶媒としては、例えばジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類及びこれらの混合物が挙げられる。

反応に用いられるシアン化物としては、例えばテトラブチルアンモニウムシアニドが挙げられる。

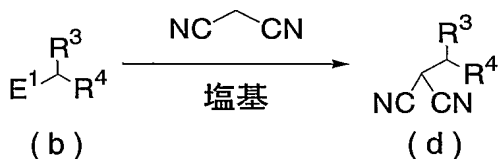
20 反応に用いられるシアン化物の量は、化合物（f）1モルに対して通常1～10モルの割合である。

該反応の反応温度の通常-20～100℃の範囲であり、反応時間は通常1～24時間の範囲である。

25 反応終了後は、反応混合物を水に注加し、有機溶媒抽出し、抽出液を濃縮する等、反応混合物を後処理操作に付すことにより、化合物（a）を単離することができる。単離された化合物（a）は必要に応じてクロマトグラフィー、再結晶等で精製することもできる。

（参考製造法2）

30 化合物（d）は、化合物（b）とマロノニトリルとを反応させることにより製造することができる。



〔式中、 $\text{E}^1$ 、 $\text{R}^3$  及び  $\text{R}^4$  は前記と同じ意味を表す。〕

該反応は通常溶媒中、塩基の存在下で行われる。

反応に用いられる溶媒としては、例えばN，N-ジメチルホルムアミド等の酸アミド類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類、ジメチルスルホキシド、スルホラン等の有機硫黄類、1，2-ジクロロエタン、クロロベンゼン等のハロゲン原子化炭化水素類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類及びそれらの混合物があげられる

該反応に用いられる塩基としては、例えば水素化ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等の無機塩基、カリウム-*t*-ブトキシド等のアルカリ金属アルコキシド、リチウムジイソプロピルアミドなどのアルカリ金属アミド類及びジメチルアミノピリジン、1，4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン、1，8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン等の有機塩基があげられる。

反応に用いられる塩基の量は、化合物(b) 1モルに対して通常1～10モルの割合である。

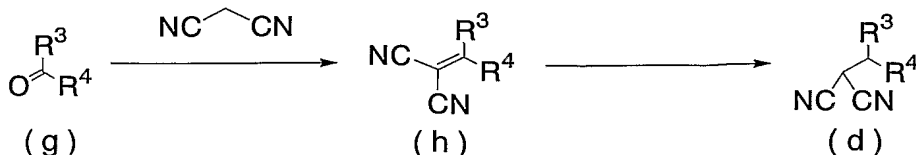
反応に供されるマロノニトリルの量は、化合物(b) 1モルに対し、通常1～10モルの割合である。

該反応の反応温度は通常-20～100℃の範囲であり、反応時間は通常1～24時間の範囲である。

反応終了後は、反応混合物を水に注加し、有機溶媒抽出し、抽出液を濃縮する等、反応混合物を後処理操作に付すことにより、化合物(d)を単離することができる。単離された化合物(d)は必要に応じてクロマトグラフィー、再結晶等で精製することもできる。

(参考製造法3)

化合物(d)は、以下に記載された方法により製造することもできる。



〔式中、 $R^3$  及び  $R^4$  は前記と同じ意味を表す。〕

(第1工程)

化合物(h)は、化合物(g)とマロノニトリルとを反応させることにより製造することができる。

- 5     該反応は通常溶媒中で行われる。反応に用いられる溶媒としては例えばN, N-ジメチルホルムアミド等の酸アミド類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類、クロロホルム、1, 2-ジクロロエタン、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類及びそれらの混合物が挙げられる。

10     該反応は必要に応じて塩基存在下で行なわれる。反応に用いられる塩基としては、例えば水酸化テトラブチルアンモニウム等が挙げられる。

   反応に用いられる塩基の量は、化合物(g) 1モルに対して通常0.01~0.5モルの割合である。

- 15     反応に用いられるマロノニトリルの量は、化合物(g) 1モルに対して、通常1~10モルの割合である。

   該反応の反応温度は、通常-20~200℃の範囲であり、反応時間は、通常1~24時間の範囲である。

- 20     該反応は、必要により反応によって生成する水を反応系外に除きながら行うこともできる。

   反応終了後は、反応混合物を水に注加し、有機溶媒抽出し、抽出液を濃縮する等、反応混合物を後処理操作に付すことにより、化合物(h)を単離することができる。単離した化合物(h)は必要に応じてクロマトグラフィー、再結晶等で精製することもできる。

- 25     (第2工程)

   化合物(d)は、化合物(h)と還元剤とを反応させることにより製造することもできる。

   該反応は通常溶媒中で行われる。

- 30     反応に用いられる溶媒としては、例えばメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、*t*-ブチルアルコール等のアルコール類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類、1, 2-ジクロロエタン、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類及びそれら

の混合物が挙げられる。

該反応に用いられる還元剤としては、例えば、水素化ホウ素ナトリウム、水素化ホウ素リチウム及び水素化ジイソプロピルアルミニウム等が挙げられる。

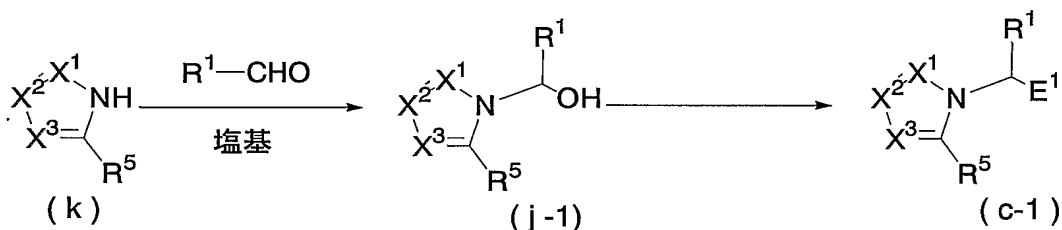
5 反応に用いられる還元剤の量は反応に用いられる還元剤によるが、化合物 (h) 1 モルに対して通常 0.25 ～ 5 モルの割合である。

該反応の反応温度は通常  $-20 \sim 100^{\circ}\text{C}$  の範囲であり、反応時間は通常 1 ～ 24 時間の範囲である。

10 反応終了後は、反応混合物を水に注加し、有機溶媒抽出し、抽出液を濃縮する等、反応混合物を後処理操作に付すことにより化合物 (d) を単離することができる。単離された化合物 (d) は必要に応じてクロマトグラフィー、再結晶等で精製することもできる。

#### (参考製造法 4)

15 化合物 (c) のうち、 $\text{R}^2$  が水素原子である化合物 (c-1) は例えば以下に記載された方法により製造することができる。



〔式中、 $\text{E}^1$ 、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{X}^1$ 、 $\text{X}^2$  及び  $\text{X}^3$  は前記と同じ意味を表す。〕

#### (第 1 工程)

化合物 (j-1) は化合物 (c) と  $\text{R}^1\text{-CHO}$  とを反応させることにより製造することができる。

20 該反応は溶媒の存在下又は非存在下で行われる。該反応を溶媒の存在下で行う場合、反応に用いられる溶媒としては、例えばトルエン、ベンゼン等の芳香族炭化水素類、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類及びこれらの混合物が挙げられる。

25 該反応は必要により、塩基の存在下で行われる。該反応を塩基の存在下で行う場合、反応に用いられる塩基としては、例えばトリエチルアミン、エチルジイソプロピルアミン等の有機塩基が挙げられ、反応に用いられる塩基の量は、化合物 (c) 1 モルに対して、通常 0.5 ～ 5 モルの割合である。

反応に用いられる  $R^1-CHO$  の量は、化合物 (k) 1 モルに対して、通常 1 ～ 10 モルの割合である。

該反応の反応温度は通常 50 ～ 150 °C の範囲であり、反応時間は通常 1 ～ 24 時間の範囲である。

- 5 反応終了後は、反応混合物に必要な応じてアセトン等の有機溶媒を加えてから、反応混合物を濾過し、濾液を濃縮する等、反応混合物を後処理操作に付すことにより、化合物 (j-1) を単離することができる。単離された化合物 (d) は必要に応じてクロマトグラフィー、再結晶等で精製することもできる。

10 (第2工程)

- 化合物 (c-1) は、化合物 (j-1) のハロゲン化 (例えば、化合物 (j-1) と塩化チオニル、オキシ塩化リン等のハロゲン化剤とを反応させる方法) 又はスルホン酸エステル化 (例えば、塩基存在下で化合物 (j-1) とトリフルオロメタンスルホン酸無水物、メタンスルホニルクロリド、トルエンスルホン酸クロリド等のスルホン酸無水物又はスルホン酸塩化物とを反応させる方法) することにより製造することができる。
- 15

- 化合物 (c)、(e)、(k) および (j-1) において、 $X^1$ 、 $X^2$  及び  $X^3$  が  $CR^6$  である化合物は、例えば Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Hetarene I, Teil. 1, p. 556-779 に記載の方法に準じて合成することができる。
- 20

- 化合物 (c)、(e)、(k) および (j-1) において、 $X^1$  が窒素原子であり、 $X^2$ 、 $X^3$  が窒素原子である化合物は、例えば Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Hetarene III, Teil. 3, p. 399-710 に記載の方法に準じて合成することができる。
- 25

- 化合物 (c)、(e)、(k) および (j-1) において、 $X^2$  が窒素原子であり、 $X^1$  及び  $X^3$  が  $CR^6$  である化合物は、例えば Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Hetarene III, Teil. 3, p. 1-192 に記載の方法に準じて合成することができ
- 30

る。

化合物 (c)、(e)、(k) および (j-1) において、 $X^1$  及び  $X^2$  が窒素原子であり、 $X^3$  が  $CR^6$  である化合物は、例えば Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Heterene III, Teil. 4, p. 305-389 に記載の方法に準じて合成することができる。

化合物 (c)、(e)、(k) および (j-1) において、 $X^1$  及び  $X^3$  が窒素原子であり、 $X^2$  が  $CR^6$  である化合物は、例えば Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Heterene III, Teil. 4, p. 479-586 に記載の方法に準じて合成することができる。

化合物 (c)、(e)、(k) および (j-1) において、 $X^1$ 、 $X^2$  及び  $X^3$  が窒素原子である化合物は、例えば Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Heterene III, Teil. 4, p. 664-777 に記載の方法に準じて合成することができる。

本発明化合物が防除効力を示す有害生物としては、例えば有害昆虫類並びに有害ダニ類等の有害節足動物類及び有害線虫類が挙げられる。より具体的には例えば下記のもの挙げられる。

半翅目害虫：ヒメトビウンカ (Laodelphax striatellus)、トビイロウンカ (Nilaparvata lugens)、セジロウンカ (Sogatella furcifera) 等のウンカ類、ツマグロヨコバイ (Nephotettix cincticeps)、タイワンツマグロヨコバイ (Nephotettix virescens) 等のヨコバイ類、ワタアブラムシ (Aphis gossypii)、モモアカアブラムシ (Myzus persicae) 等のアブラムシ類、アオクサカメムシ (Nezara antennata)、ホソヘリカメムシ (Riptortus clavatus)、ラホシカメムシ (Eysarcoris lewisi)、トゲシラホシカメムシ (Eysarcoris parvus)、オオトゲシチャバネアオカメムシ (Plautia stali)、クサギカメムシ (Halyomorpha mista) 等のカメムシ類、オンシツコナジラミ (Trialeurodes vaporariorum)、シルバーリーフコナジラミ (Bemisia argentifolii) 等のコナジラミ類、アカマルカイガ



ラムシ (*Aonidiella aurantii*)、サンホーゼカイガラムシ (*Comstockaspis perniciosus*)、シトラススノースケール (*Unaspis citri*)、ルビーロウムシ (*Ceroplastes rubens*)、イセリヤカイガラムシ (*Icerya purchasi*) 等のカイガラムシ類、グンバイムシ類、キジラミ類等。

5

鱗翅目害虫：ニカメイガ (*Chilo suppressalis*)、コブノメイガ (*Cnaphalocrocis medinalis*)、ワタノメイガ (*Notarcha derogata*)、ノシメマダラメイガ (*Plodia interpunctella*) 等のメイガ類、ハスモンヨトウ (*Spodoptera litura*)、アワヨトウ (*Pseudaletia separata*)、トリコプルシア属、ヘリオティス属、ヘリコベルパ属等のヤガ類、モンシロチョウ (*Pieris rapae*) 等のシロチョウ類、アドキソフィエス属、ナシヒメシンクイ (*Grapholita molesta*)、コドリंगा (*Cydia pomonella*) 等のハマキガ類、モモシンクイガ (*Carposina niponensis*) 等のシンクイガ類、リオネティア属等のハモグリガ類、リマントリア属、ユープロクティス属等のドクガ類、コナガ (*Plutella xylostella*) 等のスガ類、ワタアカミムシ (*Pectinophora gossypiella*) 等のキバガ類、アメリカシロヒトリ (*Hyphantria cunea*) 等のヒトリガ類、イガ (*Tinea translucens*)、コイガ (*Tineola bisselliella*) 等のヒロズコガ類等。

双翅目害虫：アカイエカ (*Culex pipiens pallens*)、コガタアカイエカ (*Culex tritaeniorhynchus*)、ネッタイエカ (*Culex quinquefasciatus*) 等のイエカ類、ネッタイシマカ (*Aedes aegypti*)、ヒトスジシマカ (*Aedes albopictus*) 等のエーデス属、(*Anopheles sinensis*) 等のアノフェレス属、ユスリカ類、イエバエ (*Musca domestica*)、オオイエバエ (*Muscina stabulans*) 等のイエバエ類、クロバエ類、ニクバエ類、ヒメイエバエ類、タネバエ (*Delia platura*)、タマネギバエ (*Delia antiqua*) 等のハナバエ類、ミバエ類、ショウジョウバエ類、チョウバエ類、ブユ類、アブ類、サシバエ類、ハモグリバエ類等。

鞘翅目害虫：ウエスタンコーンルートワーム (*Diabrotica virgifera virgifera*)、サザンコーンルートワーム (*Diabrotica undecimpunctata howardi*) 等のコーンルートワーム類、ドウガネブイブイ (*Anomala cuprea*)、ヒメコガネ (*Anomala rufocuprea*) 等のコガネムシ類、メイズウィービル (*Sitophilus zeamais*)、イネミズゾウムシ (*Lissorhoptrus oryzophilus*)、アズキゾウムシ (*Callosobruchus*

30

chienensis)等のゾウムシ類、チャイロコメノゴミムシダマシ (*Tenebrio molitor*)、コクヌストモドキ (*Tribolium castaneum*)等のゴミムシダマシ類、イネドロオイムシ (*Oulema oryzae*)、ウリハムシ (*Aulacophora femoralis*)、キスジノミハムシ (*Phyllotreta striolata*)、コロラドハムシ (*Leptinotarsa decemlineata*)等のハムシ類、シバンムシ類、ニジュウヤホシテントウ (*Epilachna vigintioctopunctata*)等のエピラクナ類、ヒラタキクイムシ類、ナガシנקイムシ類、カミキリムシ類、アオバアリガタハネカクシ (*Paederus fuscipes*)等。

ゴキブリ目害虫：チャバネゴキブリ (*Blattella germanica*)、クロゴキブリ (*Periplaneta fuliginosa*)、ワモンゴキブリ (*Periplaneta americana*)、トビイロゴキブリ (*Periplaneta brunnea*)、トウヨウゴキブリ (*Blatta orientalis*)等。

アザミウマ目害虫：ミナミキイロアザミウマ (*Thrips palmi*)、ネギアザミウマ (*Thrips tabaci*)、ミカンキイロアザミウマ (*Frankliniella occidentalis*)、ヒラズハナアザミウマ (*Frankliniella intonsa*)等。

膜翅目害虫：アリ類、スズメバチ類、アリガタバチ類、ニホンカブラバチ (*Athalia japonica*)等のハバチ類等。

直翅目害虫：ケラ類、バッタ類等。

20 隠翅目害虫：ネコノミ (*Ctenocephalides felis*)、イヌノミ (*Ctenocephalides canis*)、ヒトノミ (*Pulex irritans*)、ケオプスネズミノミ (*Xenopsylla cheopis*)等。

シラミ目害虫：コロモジラミ (*Pediculus humanus corporis*)、ケジラミ (*Phthirus pubis*)、ウシジラミ (*Haematopinus eurysternus*)、ヒツジジラミ (*Dalmalinia ovis*)等。

25 シロアリ目害虫：ヤマトシロアリ (*Reticulitermes speratus*)、イエシロアリ (*Coptotermes formosanus*)等。

ダニ目害虫：ナミハダニ (*Tetranychus urticae*)、カンザワハダニ (*Tetranychus kanzawai*)、ミカンハダニ (*Panonychus citri*)、リンゴハダニ (*Panonychus ulmi*)、オリゴニカス属等のハダニ類、ミカンサビダニ (*Aculops pelekassi*)、リンゴサビダニ (*Aculus schlechtendali*)等のフシダニ類、チャノホコリダニ

- (*Polyphagotarsonemus latus*) 等のホコリダニ類、ヒメハダニ類、ケナガハダニ類、フタトゲチマダニ (*Haemaphysalis longicornis*)、ヤマトチマダニ (*Haemaphysalis flava*)、タイワンカクマダニ (*Dermacentor taiwanicus*)、ヤマトマダニ (*Ixodes ovatus*)、シュルツマダニ (*Ixodes persulcatus*)、オウシマダニ (*Boophilus microplus*) 等のマダニ類、ケナガコナダニ (*Tyrophagus putrescentiae*) 等のコナダニ類、コナヒョウヒダニ (*Dermatophagoides farinae*)、ヤケヒョウヒダニ (*Dermatophagoides pteromyssus*) 等のヒョウヒダニ類、ホソツメダニ (*Cheyletus eruditus*)、クワガタツメダニ (*Cheyletus malaccensis*)、ミナミツメダニ (*Cheyletus moorei*) 等のツメダニ類、ワクモ類等。
- クモ類：カバキコマチグモ (*Chiracanthium japonicum*)、セアカゴケグモ (*Latrodectus hasseltii*) 等。

唇脚綱類：ゲジ (*Thereuonema hilgendorfi*)、トビスムカデ (*Scolopendra subspinipes*) 等。

- 倍脚綱類：ヤケヤスデ (*Oxidus gracilis*)、アカヤスデ (*Nedyopus tambanus*) 等。

等脚目類：オカダンゴムシ (*Armadillidium vulgare*) 等。

腹足綱類：チャコウラナメクジ (*Limax marginatus*)、キイロコウラナメクジ (*Limax flavus*) 等。

- 線虫類：ミナミネグサレセンチュウ (*Pratylenchus coffeae*)、キタネグサレセンチュウ (*Pratylenchus fallax*)、ダイズシストセンチュウ (*Heterodera glycines*)、ジャガイモシストセンチュウ (*Globodera rostochiensis*)、キタネコブセンチュウ (*Meloidogyne hapla*)、サツマイモネコブセンチュウ (*Meloidogyne incognita*) 等。

- 本発明の有害生物防除剤は、本発明化合物の有効量と不活性担体とを含有する。通常は、本発明化合物と、固体担体、液体担体及び／又はガス状担体等の担体と混合し、必要に応じて界面活性剤その他の製剤用補助剤を添加して製剤化されている。かかる製剤としては、例えば、乳剤、油剤、シャンプー剤、フロアブル剤、粉剤、水和剤、粒剤、ペースト状製剤、マイクロカプセル製剤、泡沫剤、エアゾール製剤、炭酸ガス製剤、錠剤、及び樹脂製剤が挙げられる。これらの製剤は、毒餌、蚊取り線香、電気蚊取りマット、燻煙剤、燻蒸剤、シートに加工されて、使用されることもある。

本発明の有害生物防除剤には、本発明化合物が通常 0.1 ～ 95 重量% 含有される。

製剤化の際に用いられる固体担体としては、例えば粘土類（カオリンクレイ、  
5 珪藻土、ベントナイト、フバサミクレイ、酸性白土等）、合成含水酸化珪素、タルク、セラミック、その他の無機鉱物（セリサイト、石英、硫黄、活性炭、炭酸カルシウム、水和シリカ等）、化学肥料（硫安、燐安、硝安、塩安、尿素等）等の微粉末及び粒状物が挙げられる。

液体担体としては、例えば芳香族または脂肪族炭化水素類（キシレン、トルエン、  
アルキルナフタレン、フェニルキシリルエタン、ケロシン、軽油、ヘキサン、  
シクロヘキサン等）、ハロゲン化炭化水素類（クロロベンゼン、ジクロロメタン、  
ジクロロエタン、トリクロロエタン等）、アルコール類（メタノール、エタノール、  
イソプロピルアルコール、ブタノール、ヘキサノール、エチレングリコール等）、  
15 エーテル類（ジエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、  
プロピレングリコールモノメチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等）、  
エステル類（酢酸エチル、酢酸ブチル等）、ケトン類（アセトン、メチルエチルケトン、  
メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等）、ニトリル類（アセトニトリル、  
20 イソブチロニトリル等）、スルホキシド類（ジメチルスルホキシド等）、酸アミド類（N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド等）、  
植物油（大豆油、綿実油等）、植物精油（オレンジ油、ヒソップ油、レモン油等）  
および水などが挙げられる。

25 ガス状担体としては、例えばブタンガス、クロロフルオロカーボン、液化石油ガス（LPG）、ジメチルエーテル、炭酸ガス等を挙げることができる。

界面活性剤としては、例えばアルキル硫酸エステル塩、アルキルスルホン酸塩、  
アルキルアリールスルホン酸塩、アルキルアリールエーテル類及びそのポリオキシ  
30 シエチレン化物、ポリエチレングリコールエーテル類、多価アルコールエステル類及び糖アルコール誘導体が挙げられる。

その他の製剤用補助剤としては、固着剤、分散剤及び安定剤等、具体的には例えばカゼイン、ゼラチン、多糖類（澱粉、アラビアガム、セルロース誘導体、アルギン酸等）、リグニン誘導体、ベントナイト、糖類、合成水溶性高分子（ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸類等）、PAP（酸性リン酸イソプロピル）、BHT（2，6－ジ－ｔ－ブチル－4－メチルフェノール）、BHA（2－ｔ－ブチル－4－メトキシフェノールと3－ｔ－ブチル－4－メトキシフェノールとの混合物）、植物油、鉱物油、脂肪酸及び脂肪酸エステルが挙げられる。

10 樹脂製剤の基材としては、例えば塩化ビニル系重合体、ポリウレタン等を挙げることができ、これらの基材には必要によりフタル酸エステル類（フタル酸ジメチル、フタル酸ジオクチル等）、アジピン酸エステル類、ステアリン酸等の可塑剤が添加されていてもよい。樹脂製剤は該基材中に化合物を通常の混練装置を用いて混練した後、射出成型、押出成型、プレス成型等により成型することにより得られ、必要により更に成型、裁断等の工程を経て、板状、フィルム状、テープ状、網状、ひも状等の樹脂製剤に加工できる。これらの樹脂製剤は、例えば動物用首輪、動物用イヤータグ、シート製剤、誘引ひも、園芸用支柱として加工される。

20 毒餌の基材としては、例えば穀物粉、植物油、糖、結晶セルロース等が挙げられ、更に必要に応じて、基材にはジブチルヒドロキシトルエン、ノルジヒドログアイアレチン酸等の酸化防止剤、デヒドロ酢酸等の保存料、トウガラシ末等の子供やペットによる誤食防止剤、チーズ香料、タマネギ香料ピーナッツオイル等の害虫誘引性香料等が添加される。

25 本発明化合物の有効量を、有害生物に直接、及び／または有害生物の生息場所（植物体、動物体、土壌等）に施用することで、有害生物を防除することができる。通常、本発明の有害生物防除剤の製剤が、本発明の有害生物防除方法にいられる。

30 本発明の有害生物防除剤を農林害虫の防除に用いる場合は、その施用量は有効成分量として通常1～10000 g／ha、好ましくは10～1000 g／haである。乳剤、水和剤、フロアブル剤、マイクロカプセル製剤等は通常有効成分

濃度が1～10000ppmとなるように水で希釈して使用し、粉剤、粒剤等は通常そのまま使用する。これらの製剤を有害生物から保護すべき植物に対して直接散布してもよい。これらの製剤を土壌に処理することにより土壌に棲息する有害生物を防除することもでき、またこれらの製剤を植物を植え付ける前の苗床に

5 処理したり、植付時に植穴や株元に処理することもできる。さらに、本発明の有害生物防除剤のシート製剤を植物に巻き付けたり、植物の近傍に設置したり、株元の土壌表面に敷くなどの方法でも施用することができる。

本発明の有害生物防除剤を防疫用として用いる場合は、その施用量は空間に適用するときには有効成分量として通常0.001～10mg/m<sup>3</sup>であり、平面に適用するときには0.001～100mg/m<sup>2</sup>である。乳剤、水和剤、フロアブル剤、マイクロカプセル剤等は通常有効成分濃度が0.01～10000ppmとなるように水で希釈して施用し、油剤、エアゾール、燻煙剤、毒餌等は通常そのまま施用する。

15 本発明の有害生物防除剤をウシ、ウマ、ブタ、ヒツジ、ヤギ、ニワトリ用の家畜、イヌ、ネコ、ラット、マウス等の小動物の外部寄生虫防除に用いる場合は、獣医学的に公知の方法で動物に使用することができる。具体的な使用方法としては、全身抑制(systemic control)においては、例えば錠剤、飼料混入、坐薬、注射(筋肉内、皮下、静脈内、腹腔内等)により投与され、非全身的抑制

20 (non-systemic control)においては、例えば油剤若しくは水性液剤を噴霧する、ポアオン(pour-on)処理若しくはスポットオン(spot-on)処理を行う、シャンプー製剤で動物を洗う、樹脂製剤を首輪や耳札にして動物に付ける等の方法により用いられる。本発明の有害生物防除剤を動物体に投与する場合、その量は、通常動物の体重1kgに対して、0.1～1000mg/kgの範囲である。

25 本発明の有害生物防除剤は他の殺虫剤、殺線虫剤、殺ダニ剤、殺菌剤、除草剤、植物生長調節剤、共力剤、肥料、土壌改良剤、動物用飼料等と混用又は併用することもできる。

30 かかる他の殺虫剤、殺ダニ剤の有効成分としては、例えば、アレスリン、テトラメスリン、プラレトリン、フェノトリン、レスメトリン、シフェノトリン、ペルメトリン、シペルメトリン、アルファシペルメトリン、ゼータシペルメトリン、

- デルタメトリン、トラロメトリン、シフルトリン、ベータシフルトリン、シハロ  
トリン、ラムダシハロトリン、フラメトリン、イミプロトリン、エトフェンプロ  
クス、フェンバレレート、エスフェンバレレート、フェンプロパトリン、シラフ  
ルオフェン、ピフェントリン、トランスフルスリン、フルシトリネート、タウフ  
5 ルバリネート、アクリナトリン、テフルトリン等のピレスロイド化合物、ジクロ  
ルボス、フェニトロチオン、シアノホス、プロフェノホス、スルプロホス、フェ  
ントエート、イソキサチオン、テトラクロロビンホス、フェンチオン、クロルピ  
リホス、ダイアジノン、アセフェート、テルブホス、フォレート、クロルエトキ  
シホス、ホスチアゼート、エトプロホス、カズサホス、メチダチオン等の有機燐  
10 化合物、プロボキサール、カルバリル、メトキサジアゾン、フェノブカルブ、メソ  
ミル、チオジカルブ、アラニカルブ、ベンフラカルブ、オキサミル、アルジカル  
ブ、メチオカルブ等のカーバメート化合物、ルフェヌロン、クロルフルアズロン、  
ヘキサフルムロン、ジフルベンズロン、トリフルムロン、テフルベンズロン、フ  
ルフェノクスロン、フルアズロン、ノバルロン、トリアズロン等のベンゾイルフ  
15 エニルウレア化合物、ピリプロキシフェン、メトプレン、ハイドロプレン、フェ  
ノキシカルブ等の幼若ホルモン様物質、アセタミプリド、ニテンピラム、チアク  
ロプリド、チアメトキサム、ジノテフラン等のネオニコチノイド系化合物、アセ  
トプロール、エチプロール等のN-フェニルピラゾール系化合物、テブフェノジド、  
クロマフェノジド、メトキシフェノジド、ハロフェノジド等のベンゾイルヒドラ  
20 ジン化合物、ジアフェンチウロン、ピメトロジン、フロニカミド、トリアザメー  
ト、ブプロフェジン、スピノサド、エマメクチン安息香酸塩、クロルフェナピル、  
インドキサカルブMP、ピリダリル、シロマジン、フェンピロキシメート、テブフ  
エンピラド、トルフェンピラド、ピリダベン、ピリミジフェン、フルアクリピリ  
ム、エトキサゾール、フェナザキン、アセキノシル、ヘキシチアゾクス、クロフ  
25 エンテジン、酸化フェンブタスズ、ジコホル、プロパルギット、エバーメクチン、  
ミルベメクチン、アミトラズ、カルタップ、ペンスルタップ、チオシクラム、エ  
ンドスルファン、スピロジクロフェン、スピロメシフェン及びアザジラクチンが  
あげられる。
- 30 かかる他の殺菌剤の有効成分としては、例えば、アゾキシストロビン等のスト  
ロビルリン化合物、トリクロホスメチル等の有機リン化合物、トリフルミゾール、  
ペフラゾエート、ジフェノコナゾール等のアゾール化合物、フサライド、フルト

ラニル、バリダマイシン、プロベナゾール、ジクロメジン、ペンシクロン、ダゾ  
 メット、カスガマイシン、IBP、ピロキロン、オキシリニック酸、トリシクラゾー  
 ル、フェリムゾン、メプロニル、EDDP、イソプロチオラン、カルプロパミド、ジ  
 クロシメット、フラメトピル、フルジオキソニル、プロシミドン及びジエトフェ  
 ンカルブがあげられる。

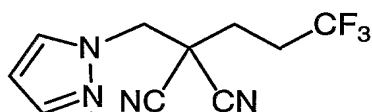
### 実施例

次に、本発明を製造例、製剤例及び試験例等によりさらに説明するが、本発明  
 はこれらの実施例に限定されるものではない。

まず、本発明化合物の製造例を示す。

### 製造例 1

1-（クロロメチル）-1H-ピラゾール塩酸塩 0.76 g 及び（3, 3, 3-  
 ートリフルオロプロピル）マロノニトリル 0.81 g を N, N-ジメチルホルム  
 アミド 10 ml に溶解した。氷冷下撹拌した該溶液に炭酸カリウム 1.38 g を  
 加え、さらに該混合物を室温で 5 時間撹拌した。反応混合物に水を加え、メチル  
 t-ブチルエーテル（以下、MTBE と記載する場合もある。）で抽出した。有機  
 層を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ過し、減圧下濃縮した。  
 残渣をヘキサン-酢酸エチルから再結晶し、下式で示される（1H-ピラゾール-  
 1-イルメチル）（3, 3, 3-ートリフルオロプロピル）マロノニトリル



（以下、本発明化合物（1）と記す。） 0.36 g を得た。

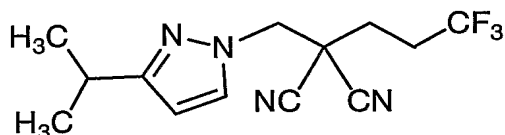
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$  (ppm)): 2.21–2.27 (2H, m), 2.47–2.59 (2H, m), 4.76 (2H, s), 6.42 (1H, t), 7.63–7.64 (2H, m)

### 製造例 2

3-*i*-プロピル-1-（クロロメチル）-1H-ピラゾール塩酸塩 0.77 g 及び（3, 3, 3-  
 ートリフルオロプロピル）マロノニトリル 0.64 g を N, N-ジメチルホルムアミド 8 ml に溶解した。氷冷下撹拌した該溶液に炭酸カリ



ウム 1.54 g を加え、さらに該混合物を室温で一晩攪拌した。反応混合物に水を加え、MTBE で抽出した。有機層を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ過し、減圧下濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付した後、ヘキサン-酢酸エチルで再結晶し、下式で示される[(3-*i*-プロピル-1*H*-ピラゾール-1-イル)メチル](3,3,3-トリフルオロプロピル)マロノニトリル

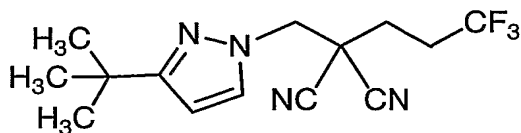


(以下、本発明化合物(2)と記す。) 0.42 g を得た。

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS, δ (ppm)): 1.24 (6H, d), 2.20-2.24 (2H, m), 2.47-2.58 (2H, m), 2.93-3.00 (1H, m), 4.34 (2H, s), 6.20 (1H, d), 7.50 (1H, d)

### 製造例 3

3-*t*-ブチル-1-(クロロメチル)-1*H*-ピラゾール塩酸塩 1.16 g 及び (3,3,3-トリフルオロプロピル)マロノニトリル 0.98 g を N,N-ジメチルホルムアミド 17 ml に溶解した。氷冷下攪拌した該溶液に炭酸カリウム 1.54 g を加え、さらに該混合物を室温で一晩攪拌した。反応混合物に水を加え、MTBE で抽出した。有機層を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ過し、減圧下濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、下式で示される[(3-*t*-ブチル-1*H*-ピラゾール-1-イル)メチル](3,3,3-トリフルオロプロピル)マロノニトリル

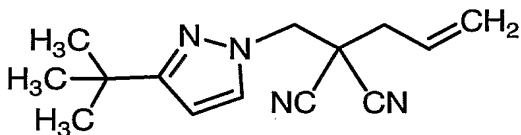


(以下、本発明化合物(3)と記す。) 0.63 g を得た。

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS, δ (ppm)): 1.28 (9H, s), 2.19-2.24 (2H, m), 2.48-2.57 (2H, m), 4.64 (2H, s), 6.23 (1H, d), 7.49 (1H, d)

## 製造例 4

3-tert-ブチル-1-(クロロメチル)-1H-ピラゾール塩酸塩 1.24 g  
 及びアリルマロノニトリル 0.63 g を N, N-ジメチルホルムアミド 18 ml  
 に溶解した。炭酸カリウム 1.63 g を加え、さらに該混合物を室温で一晩攪拌  
 した。反応混合物に水を加え、MTBE で抽出した。有機層を水で洗浄し、無水  
 硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ過し、減圧下濃縮した。残渣をシリカゲルカ  
 ラムクロマトグラフィーに付し、下式で示されるアリル[(3-tert-ブチル-1H-  
 ピラゾール-1-イル)メチル]マロノニトリル

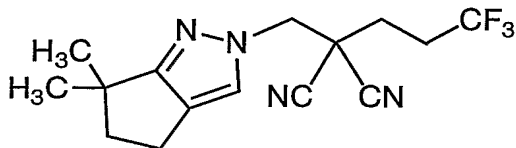


(以下、本発明化合物 (4) と記す。) 0.38 g を得た。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$  (ppm)): 1.30 (9H, s), 2.69 (2H, dd), 4.58 (2H, s), 5.45–5.51 (2H, m), 5.88–5.99 (1H, m), 6.21 (1H, d), 7.48 (1H, d)

## 製造例 5

2-(クロロメチル)-6,6-ジメチル-2,4,5,6-テトラヒドロシ  
 クロペンタ[c]ピラゾール塩酸塩 0.58 g 及び (3,3,3-トリフルオロプロ  
 ピル)マロノニトリル 0.43 g を N, N-ジメチルホルムアミド 8 ml に溶解  
 した。氷冷下攪拌した該溶液に炭酸カリウム 0.73 g を加え、さらに該混合物  
 を室温で一晩攪拌した。反応混合物に水を加え、MTBE で抽出した。有機層を  
 水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ過し、減圧下濃縮した。残  
 渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、下式で示される [(6,6-  
 ジメチル-5,6-ジヒドロシクロペンタ[c]ピラゾール-2(4H)-イル)  
 メチル](3,3,3-トリフルオロプロピル)マロノニトリル



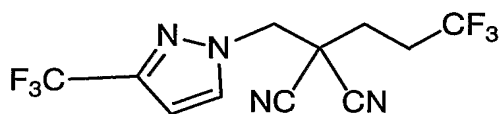
(以下、本発明化合物 (5) と記す。) 0.27 g を得た。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$  (ppm)): 1.24 (6H, s) 2.1

5-2. 2.3 (4H, m), 2.42-2.65 (4H, m), 5.97 (2H, s), 7.15 (1H, s)

### 製造例 6

- 5 1-(クロロメチル)-3-(トリフルオロメチル)-1H-ピラゾール 1.44 g 及び (3, 3, 3-トリフルオロプロピル) マロノニトリル 1.30 g を N, N-ジメチルホルムアミド 16 ml に溶解した。氷冷下撹拌した該溶液に炭酸カリウム 2.21 g を加え、さらに該混合物を室温で一晩撹拌した。反応混合物に水を加え、MTBE で抽出した。有機層を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ過し、減圧下濃縮した。残渣をヘキサン-酢酸エチルで再結晶し、下式で示される {[3-(トリフルオロメチル)-1H-ピラゾール-1-イル]メチル} (3, 3, 3-トリフルオロプロピル) マロノニトリル

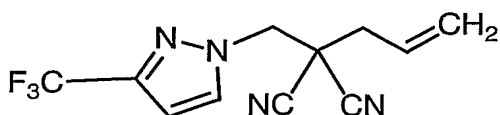


(以下、本発明化合物 (6) と記す。) 0.87 g を得た。

- 15  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$  (ppm)): 2.25-2.29 (2H, m), 2.50-2.61 (2H, m), 4.75 (2H, s), 6.70 (1H, s), 7.72 (1H, s)

### 製造例 7

- 20 1-(クロロメチル)-3-(トリフルオロメチル)-1H-ピラゾール 1.33 g 及び アリルマロノニトリル 0.76 g を N, N-ジメチルホルムアミド 21 ml に溶解した。氷冷下撹拌した該溶液に炭酸カリウム 1.99 g を加え、さらに該混合物を室温で一晩撹拌した。反応混合物に水を加え、MTBE で抽出した。有機層を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ過し、減圧下濃縮した。残渣をヘキサン-酢酸エチルから再結晶し、下式で示されるアリル {[3-(トリフルオロメチル)-1H-ピラゾール-1-イル]メチル} マロノニトリル



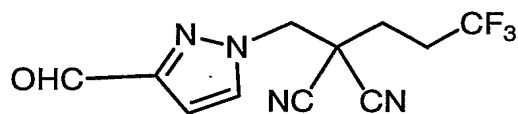
(以下、本発明化合物 (7) と記す。) 0.57 g を得た。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$  (ppm)): 2.74 (2H, d), 4.69 (2H, s), 5.49–5.54 (2H, m), 5.87–5.98 (1H, m), 6.67 (1H, s), 7.71 (1H, s)

5

#### 製造例 8

1-クロロメチル-3-ホルミルピラゾール塩酸塩 1.57 g 及び (3, 3, 3-トリフルオロプロピル) マロノニトリル 1.52 g を N, N-ジメチルホルムアミド 30 ml に溶解し、氷冷下撹拌した該溶液に炭酸カリウム 2.76 g を加え、さらに該混合物を室温で 5 時間撹拌した。反応混合物に水を加え、MTBE で抽出した。有機層を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ過し、減圧下濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、下式で示される [(3-ホルミル-1H-ピラゾール-1-イル) メチル] (3, 3, 3-トリフルオロプロピル) マロノニトリル



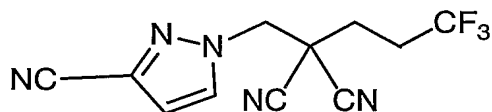
15 (以下、本発明化合物 (8) と記す。) 0.05 g を得た。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$  (ppm)): 2.28–2.34 (2H, m), 2.52–2.63 (2H, m), 4.77 (2H, s), 6.93 (1H, s), 7.70 (1H, s), 9.99 (1H, s)

#### 20 製造例 9

1-(クロロメチル)-3-シアノ-1H-ピラゾール 1.00 g 及び (3, 3, 3-トリフルオロプロピル) マロノニトリル 1.15 g を N, N-ジメチルホルムアミド 21 ml に溶解した。氷冷下撹拌した該溶液に炭酸カリウム 1.96 g を加え、さらに該混合物を室温で 5 時間撹拌した。反応混合物に水を加え、MTBE で抽出した。有機層を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ過し、減圧下濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、下式で示される [(3-シアノ-1H-ピラゾール-1-イル) メチル] (3, 3, 3-トリフルオロプロピル) マロノニトリル

25



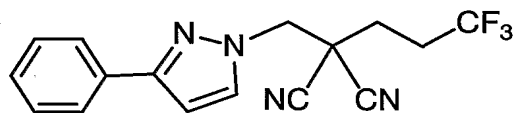
(以下、本発明化合物 (9) と記す。) 1. 11 g を得た。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$  (ppm)): 2.23–2.27 (2H, m), 2.49–2.60 (2H, m), 4.75 (2H, s), 7.60 (1H, s), 7.66 (1H, s)

5

#### 製造例 10

1 – (クロロメチル) – 3 – フェニル – 1H – ピラゾール塩酸塩 2.01 g 及び (3, 3, 3 – トリフルオロプロピル) マロノニトリル 1.42 g を N, N – ジメチルホルムアミド 27 ml に溶解した。氷冷下撹拌した該溶液に炭酸カリウム 2.43 g を加え、さらに該混合物を室温で一晩撹拌した。反応混合物に水を加え、MTBE で抽出した。有機層を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ過し、減圧下濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、下式で示される [(3 – フェニル – 1H – ピラゾール – 1 – イル) メチル] (3, 3, 3 – トリフルオロプロピル) マロノニトリル



15 (以下、本発明化合物 (10) と記す。) 0.66 g を得た。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$  (ppm)): 2.33–2.37 (2H, m), 2.53–2.62 (2H, m), 4.73 (2H, s), 6.70 (1H, d), 7.33–7.44 (3H, m), 7.64 (1H, d), 7.78–7.80 (2H, m)

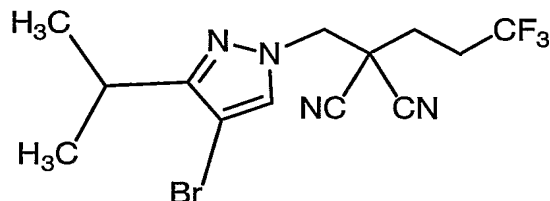
20

#### 製造例 11

4 – ブロモ – 3 – i – プロピル – 1 – (クロロメチル) – 1H – ピラゾール塩酸塩 1.38 g 及び (3, 3, 3 – トリフルオロプロピル) マロノニトリル 0.81 g を N, N – ジメチルホルムアミド 15 ml に溶解した。氷冷下撹拌した該溶液に炭酸カリウム 1.38 g を加え、さらに該混合物を室温で一晩撹拌した。反応混合物に水を加え、MTBE で抽出した。有機層を水で洗浄し、無水硫酸マ

25

グネシウムで乾燥した後、ろ過し、減圧下濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、下式で示される[(4-ブロモ-3-*i*-プロピル-1H-ピラゾール-1-イル)メチル](3,3,3-トリフルオロプロピル)マロノニトリル

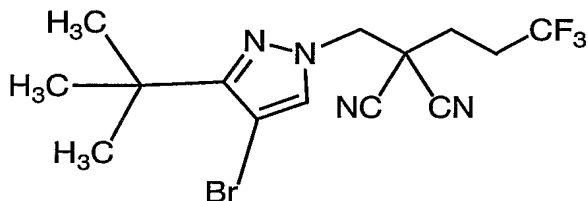


5 (以下、本発明化合物(11)と記す。) 0.91 gを得た。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$  (ppm)): 1.25 (6H, d), 2.20–2.29 (2H, m), 2.51–2.58 (2H, m), 3.00–3.06 (1H, m), 4.60 (2H, s), 7.56 (1H, s)

## 10 製造例 12

4-ブロモ-3-*t*-ブチル-1-(クロロメチル)-1H-ピラゾール塩酸塩 1.85 g 及び (3,3,3-トリフルオロプロピル)マロノニトリル 1.18 g を N,N-ジメチルホルムアミド 21 ml に溶解した。氷冷下攪拌した該溶液に炭酸カリウム 2.02 g を加え、さらに該混合物を室温で一晩攪拌した。反応混合物に水を加え、MTBE で抽出した。有機層を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ過し、減圧下濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、下式で示される[(4-ブロモ-3-*t*-ブチル-1H-ピラゾール-1-イル)メチル](3,3,3-トリフルオロプロピル)マロノニトリル

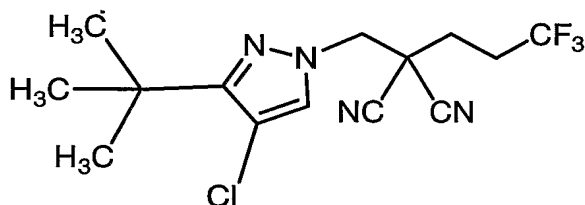


20 (以下、本発明化合物(12)と記す。) 1.91 gを得た。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$  (ppm)): 1.38 (9H, s), 2.20–2.23 (2H, m), 2.49–2.61 (2H, m), 4.57 (2H, s), 7.57 (1H, s)

## 製造例 13

4-クロロ-3-tert-ブチル-1-(クロロメチル)-1H-ピラゾール塩酸塩 0.98 g 及び (3, 3, 3-トリフルオロプロピル) マロノニトリル 0.65 g を N, N-ジメチルホルムアミド 12 ml に溶解した。氷冷下撹拌した該溶液に炭酸カリウム 1.11 g を加え、さらに該混合物を室温で一晩撹拌した。反応混合物に水を加え、MTBE で抽出した。有機層を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ過し、減圧下濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、下式で示される [(4-クロロ-3-tert-ブチル-1H-ピラゾール-1-イル) メチル] (3, 3, 3-トリフルオロプロピル) マロノニトリル

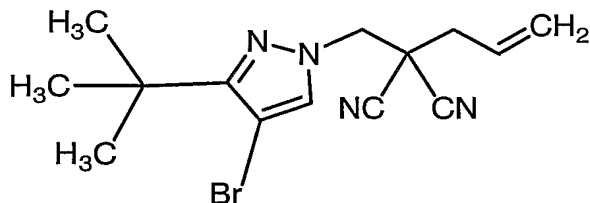


(以下、本発明化合物 (13) と記す。) 0.40 g を得た。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$  (ppm)): 1.36 (9H, s), 2.20–2.24 (2H, m), 2.49–2.61 (2H, m), 4.56 (2H, s), 7.54 (1H, s)

## 製造例 14

4-ブロモ-3-tert-ブチル-1-(クロロメチル)-1H-ピラゾール塩酸塩 1.84 g 及び アリルマロノニトリル 0.77 g を N, N-ジメチルホルムアミド 21 ml に溶解した。氷冷下撹拌した該溶液に炭酸カリウム 2.02 g を加え、さらに該混合物を室温で一晩撹拌した。反応混合物に水を加え、MTBE で抽出した。有機層を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ過し、減圧下濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、下式で示される アリル [(4-ブロモ-3-tert-ブチル-1H-ピラゾール-1-イル) メチル] マロノニトリル



(以下、本発明化合物(14)と記す。) 0.84 gを得た。

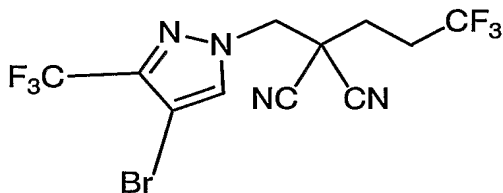
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$  (ppm)): 1.40 (9H, s), 2.71 (2H, d), 4.51 (2H, s), 5.43–5.52 (2H, m), 5.87–5.98 (1H, m), 7.56 (1H, s)

5

#### 製造例 15

4-ブロモ-1-(クロロメチル)-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール 1.67 g 及び (3, 3, 3-トリフルオロプロピル) マロノニトリル 1.03 g を N, N-ジメチルホルムアミド 18 ml に溶解した。氷冷下攪拌した該溶液に炭酸カリウム 1.74 g を加え、さらに該混合物を室温で一晩攪拌した。反応混合物に水を加え、MTBE で抽出した。有機層を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ過し、減圧下濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、下式で示される [(4-ブロモ-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-1-イル) メチル] (3, 3, 3-トリフルオロプロピル) マロノニトリル

15



(以下、本発明化合物(15)と記す。) 0.97 gを得た。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$  (ppm)): 2.25–2.30 (2H, m), 2.49–2.62 (2H, m), 4.70 (2H, s), 7.77 (1H, s)

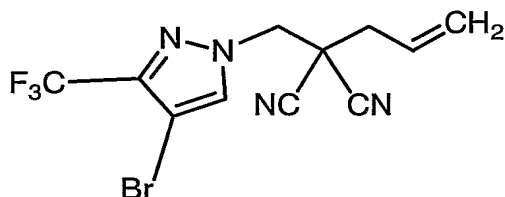
20

#### 製造例 16

4-ブロモ-1-(クロロメチル)-3-(トリフルオロメチル)-1H-ピラゾール 1.67 g 及び アリルマロノニトリル 0.67 g を N, N-ジメチルホ



ホルムアミド 18 ml に溶解した。氷冷下撹拌した該溶液に炭酸カリウム 1.74 g を加え、さらに該混合物を室温で一晩撹拌した。反応混合物に水を加え、MTBE で抽出した。有機層を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ過し、減圧下濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、下式で示されるアリル{[4-ブromo-3-(トリフルオロメチル)-1H-ピラゾール-1-イル]メチル}マロノニトリル

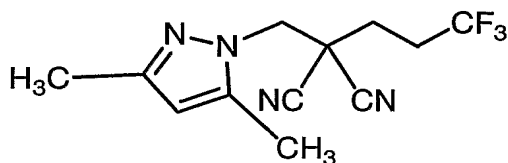


(以下、本発明化合物 (16) と記す。) 0.90 g を得た。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$  (ppm)): 2.75 (2H, d), 4.63 (2H, s), 5.50–5.55 (2H, m), 5.86–5.97 (1H, m), 7.76 (1H, s)

#### 製造例 17

1-(クロロメチル)-3,5-ジメチル-1H-ピラゾール塩酸塩 0.93 g 及び (3,3,3-トリフルオロプロピル) マロノニトリル 0.81 g を N,N-ジメチルホルムアミド 15 ml に溶解した。氷冷下撹拌した該溶液に炭酸カリウム 1.38 g を加え、さらに該混合物を室温で 4 時間撹拌した。反応混合物に水を加え、MTBE で抽出した。有機層を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ過し、減圧下濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、下式で示される [(3,5-ジメチル-1H-ピラゾール-1-イル)] (3,3,3-トリフルオロプロピル) マロノニトリル

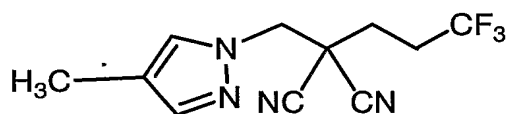


(以下、本発明化合物 (17) と記す。) 0.45 g を得た。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$  (ppm)): 2.23 (3H, s), 2.37 (3H, s), 2.41–2.61 (4H, m), 4.52 (2H, s), 5.91 (1H, s)

## 製造例 18

1 - (クロロメチル) - 4 - メチル - 1 H - ピラゾール塩酸塩 1.46 g 及び  
 (3, 3, 3 - トリフルオロプロピル) マロノニトリル 1.42 g を N, N - ジ  
 5 メチルホルムアミド 30 ml に溶解した。氷冷下撹拌した該溶液に炭酸カリウム  
 2.40 g を加え、さらに該混合物を室温で一晩撹拌した。反応混合物に水を加  
 え、MTBE で抽出した。有機層を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥し  
 た後、ろ過し、減圧下濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに  
 10 付し、下式で示される [(4 - メチル - 1 H - ピラゾール - 1 - イル)] (3, 3,  
 3 - トリフルオロプロピル) マロノニトリル

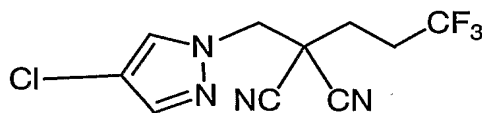


(以下、本発明化合物 (18) と記す。) 0.83 g を得た。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$  (ppm)): 2.11 (3H, s), 2.20 - 2.24 (2H, m), 2.46 - 2.58 (2H, m), 4.64 (2H, s), 7.38 (1H, s), 7.42 (H, s)

## 製造例 19

4 - クロロ - 1 - (クロロメチル) - 1 H - ピラゾール塩酸塩 1.44 g 及び  
 (3, 3, 3 - トリフルオロプロピル) マロノニトリル 1.56 g を N, N - ジ  
 メチルホルムアミド 30 ml に溶解した。氷冷下撹拌した該溶液に炭酸カリウム  
 20 2.76 g を加え、さらに該混合物を室温で一晩撹拌した。反応混合物に水を加  
 え、MTBE で抽出した。有機層を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥し  
 た後、ろ過し、減圧下濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに  
 付し、下式で示される [(4 - クロロ - 1 H - ピラゾール - 1 - イル) メチル] (3,  
 3, 3 - トリフルオロプロピル) マロノニトリル



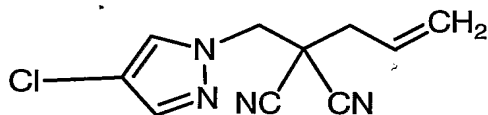
(以下、本発明化合物 (19) と記す。) 1.73 g を得た。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$  (ppm)): 2.17 - 2.31 (2H,

m)、2.46–2.60 (2H, m)、4.64 (2H, s)、7.57 (1H, s)、7.63 (1H, s)

### 製造例 20

- 5      4-クロロ-1-(クロロメチル)-1H-ピラゾール塩酸塩 1.43 g 及び  
 アリルマロノニトリル 1.01 g を N, N-ジメチルホルムアミド 30 ml に溶  
 解した。氷冷下撹拌した該溶液に炭酸カリウム 2.76 g を加え、さらに該混合  
 物を室温で一晩撹拌した。反応混合物に水を加え、MTBE で抽出した。有機層  
 10    を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ過し、減圧下濃縮した。  
 残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、下式で示されるアリル[(4-  
 クロロ-1H-ピラゾール-1-イル)メチル]マロノニトリル

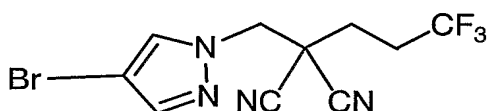


(以下、本発明化合物 (20) と記す。) 1.22 g を得た。

- <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS, δ (ppm)): 2.72 (2H, d)、4.5  
 8 (2H, s)、5.46–5.52 (2H, m)、5.87–5.98 (1H,  
 15    m)、7.57 (1H, s)、7.63 (1H, s)

### 製造例 21

- 4-ブロモ-1-(クロロメチル)-1H-ピラゾール塩酸塩 3.27 g 及び  
 (3, 3, 3-トリフルオロプロピル) マロノニトリル 2.29 g を N, N-ジ  
 20    メチルホルムアミド 28 ml に溶解した。氷冷下撹拌した該溶液に炭酸カリウム  
 3.89 g を加え、さらに該混合物を室温で一晩撹拌した。反応混合物に水を加  
 え、MTBE で抽出した。有機層を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥し  
 た後、ろ過し、減圧下濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに  
 付し、下式で示される[(4-ブロモ-1H-ピラゾール-1-イル)メチル](3,  
 25    3, 3-トリフルオロプロピル) マロノニトリル

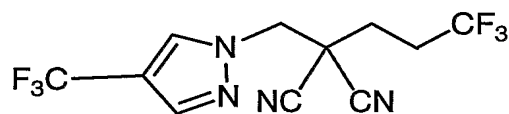


(以下、本発明化合物 (21) と記す。) 3.28 g を得た。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$  (ppm)): 2.17–2.27 (2H, m), 2.48–2.60 (2H, m), 4.66 (2H, s), 7.60 (1H, s), 7.65 (1H, s)

## 5 製造例 2 2

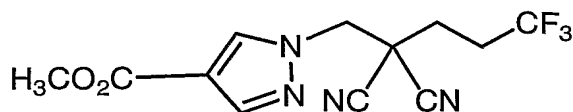
- 1 1-(クロロメチル)-4-(トリフルオロメチル)-1H-ピラゾール 0.60 g 及び (3, 3, 3-トリフルオロプロピル) マロノニトリル 0.54 g を N, N-ジメチルホルムアミド 10 ml に溶解した。氷冷下撹拌した該溶液に炭酸カリウム 0.99 g を加え、さらに該混合物を室温で一晩撹拌した。反応混合物に水を加え、MTBE で抽出した。有機層を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ過し、減圧下濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付した後、ヘキサン-クロロホルムから再結晶し、下式で示される {[4-(トリフルオロメチル)-1H-ピラゾール-1-イル]メチル} (3, 3, 3-トリフルオロプロピル) マロノニトリル



- 15 (以下、本発明化合物 (2 2) と記す。) 0.19 g を得た。  
 $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$  (ppm)): 2.28–2.32 (2H, m), 2.53–2.57 (2H, m), 4.71 (2H, s), 7.85 (1H, s), 7.93 (1H, s)

## 20 製造例 2 3

- 1 1-(クロロメチル)-4-メトキシカルボニル-1H-ピラゾール 0.80 g 及び (3, 3, 3-トリフルオロプロピル) マロノニトリル 0.75 g を N, N-ジメチルホルムアミド 15 ml に溶解した。氷冷下撹拌した該溶液に炭酸カリウム 1.27 g を加え、さらに該混合物を室温で一晩撹拌した。反応混合物に水を加え、MTBE で抽出した。有機層を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ過し、減圧下濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付した後、ヘキサン-クロロホルムから再結晶し、下式で示される [4-(メトキシカルボニル)-1H-ピラゾール-1-イル]メチル] (3, 3, 3-トリフルオロプロピル) マロノニトリル



(以下、本発明化合物 (23) と記す。) 0.48 g を得た。

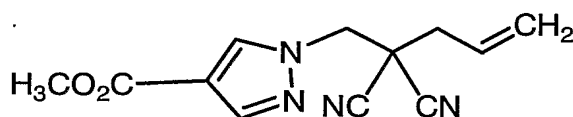
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$  (ppm)): 2.27–2.32 (2H, m), 2.47–2.62 (2H, m), 3.86 (3H, s), 4.71 (2H, s), 8.03 (1H, s), 8.12 (1H, s)

5

#### 製造例 24

1 – (クロロメチル) – 4 – メトキシカルボニル – 1H – ピラゾール 0.79 g 及び アリル マロノニトリル 0.49 g を N, N – ジメチルホルムアミド 15 ml に溶解した。氷冷下撹拌した該溶液に炭酸カリウム 1.26 g を加え、さらに該混合物を室温で一晩撹拌した。反応混合物に水を加え、MTBE で抽出した。有機層を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ過し、減圧下濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付した。その後、ヘキサン – クロロホルムから再結晶し、下式で示されるアリル[4 – (メトキシカルボニル) – 1H – ピラゾール – 1 – イル]メチル]マロノニトリル

10



15 (以下、本発明化合物 (24) と記す。) 0.50 g を得た。

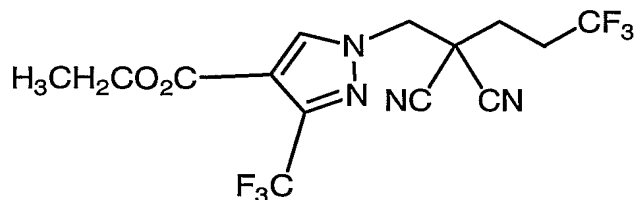
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$  (ppm)): 2.76 (2H, d), 3.85 (3H, s), 4.64 (2H, s), 5.47–5.54 (2H, m), 5.85–5.99 (1H, m), 8.02 (1H, s), 8.11 (1H, s)

#### 20 製造例 25

1 – (クロロメチル) – 3 – (トリフルオロメチル) – 4 – エトキシカルボニル – 1H – ピラゾール 1.13 g 及び (3, 3, 3 – トリフルオロプロピル) マロノニトリル 0.71 g を N, N – ジメチルホルムアミド 13 ml に溶解した。氷冷下撹拌した該溶液に炭酸カリウム 1.22 g を加え、さらに該混合物を室温で一晩撹拌した。反応混合物に水を加え、MTBE で抽出した。有機層を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ過し、減圧下濃縮した。残渣をシ

25

リカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、下式で示される{[4-エトキシカルボニル-3-(トリフルオロメチル)-ピラゾール-1H-イル]メチル}(3,3-トリフルオロプロピル)マロノニトリル

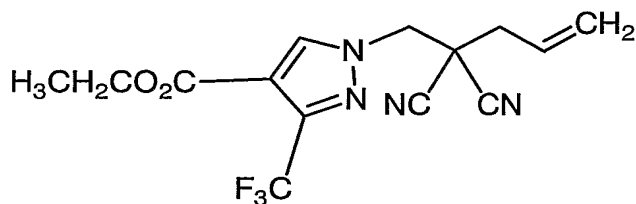


(以下、本発明化合物(25)と記す。) 0.30 gを得た。

- 5  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$  (ppm)): 1.37 (3H, t), 2.30–2.34 (2H, m), 2.52–2.63 (2H, m), 4.35 (2H, q), 4.73 (2H, s), 8.24 (1H, s)

#### 製造例 26

- 10 1-(クロロメチル)-3-(トリフルオロメチル)-4-エトキシカルボニル-1H-ピラゾール 1.25 g 及び アリルマロノニトリル 0.52 g を N, N-ジメチルホルムアミド 15 ml に溶解した。氷冷下撹拌した該溶液に炭酸カリウム 1.35 g を加え、さらに該混合物を室温で一晩撹拌した。反応混合物に水を加え、MTBEで抽出した。有機層を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ過し、減圧下濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付した後、ヘキサンで再結晶し、下式で示されるアリル{[4-エトキシカルボニル-3-(トリフルオロメチル)-ピラゾール-1H-イル]メチル}マロノニトリル

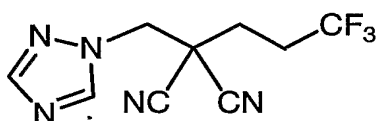


(以下、本発明化合物(26)と記す。) 0.14 gを得た。

- 20  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$  (ppm)): 1.36 (3H, t), 2.80 (2H, d), 4.30 (2H, q), 4.68 (2H, s), 5.46–5.56 (2H, m), 5.88–5.98 (1H, m), 8.24 (1H, s)

## 製造例 27

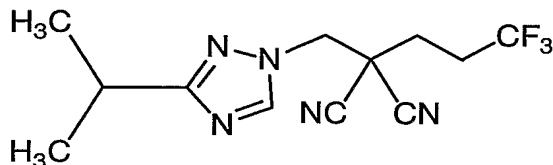
- 1- (クロロメチル) - 1H-1, 2, 4-トリアゾール塩酸塩 0.77 g 及び (3, 3, 3-トリフルオロプロピル) マロノニトリル 0.81 g を N, N-ジメチルホルムアミド 15 ml に溶解した。氷冷下撹拌した該溶液に炭酸カリウム 1.38 g を加え、さらに該混合物を室温で 7 時間撹拌した。反応混合物に水を加え、MTBE で抽出した。有機層を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ過し、減圧下濃縮し、残渣をヘキサン-MTBE から再結晶し、下式で示される [(1H-1, 2, 4-トリアゾール-1-イル) メチル] (3, 3, 3-トリフルオロプロピル) マロノニトリル



- 10 (以下、本発明化合物 (27) と記す。) 0.42 g を得た。  
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS, δ (ppm)): 2.31-2.37 (2H, m), 2.52-2.63 (2H, m), 4.77 (2H, s), 8.09 (1H, s), 8.33 (1H, s)

## 15 製造例 28

- 3-イソプロピル-1- (クロロメチル) - 1H-1, 2, 4-トリアゾール塩酸塩 0.78 g 及び (3, 3, 3-トリフルオロプロピル) マロノニトリル 0.65 g を N, N-ジメチルホルムアミド 12 ml に溶解した。氷冷下撹拌した該溶液に炭酸カリウム 1.10 g を加え、さらに該混合物を室温で一晩撹拌した。  
 20 反応混合物に水を加え、MTBE で抽出した。有機層を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ過し、減圧下濃縮し、残渣をヘキサン-MTBE から再結晶し、下式で示される [(3-イソプロピル-1H-1, 2, 4-トリアゾール-1-イル) メチル] (3, 3, 3-トリフルオロプロピル) マロノニトリル



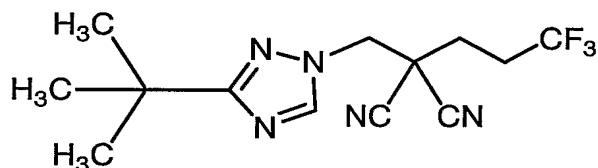
(以下、本発明化合物 (28) と記す。) 0.31 g を得た。

- 25 <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS, δ (ppm)): 1.32 (6H, d), 2.3

1-2. 35 (2H, m)、2. 45-2. 63 (2H, m)、3. 06-3. 13 (1H, m)、4. 68 (2H, s)、8. 19 (1H, s)

### 製造例 29

- 5 3-tert-ブチル-1-(クロロメチル)-1H-1, 2, 4-トリアゾール塩酸塩 1. 61 g 及び (3, 3, 3-トリフルオロプロピル) マロノニトリル 1. 24 g を N, N-ジメチルホルムアミド 22 ml に溶解した。氷冷下撹拌した該溶液に炭酸カリウム 2. 13 g を加え、さらに該混合物を室温で 4 時間撹拌した。反応混合物に水を加え、MTBE で抽出した。有機層を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ過し、減圧下濃縮し、残渣をヘキサン-MTBE で再結晶し、下式で示される [(3-tert-ブチル-1H-1, 2, 4-トリアゾール-1-イル) メチル] (3, 3, 3-トリフルオロプロピル) マロノニトリル



(以下、本発明化合物 (29) と記す。) 0. 77 g を得た。

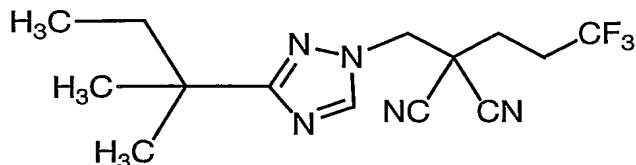
- 1H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS, δ (ppm)): 1. 37 (9H, s)、2. 31-2. 34 (2H, m)、2. 51-2. 63 (2H, m)、4. 67 (2H, s)、8. 18 (1H, s)

### 製造例 30

- 20 3-(1, 1-ジメチルプロピル)-1-(クロロメチル)-1H-1, 2, 4-トリアゾール塩酸塩 0. 98 g 及び (3, 3, 3-トリフルオロプロピル) マロノニトリル 0. 65 g を N, N-ジメチルホルムアミド 12 ml に溶解した。氷冷下撹拌した該溶液に炭酸カリウム 1. 11 g を加え、さらに該混合物を室温で一晩撹拌した。反応混合物に水を加え、MTBE で抽出した。有機層を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ過し、減圧下濃縮し、残渣をヘキサン-MTBE から再結晶し、下式で示される {[3-(1, 1-ジメチルプロピル)-1H-1, 2, 4-トリアゾール-1-イル] メチル} (3, 3, 3-トリフルオロプロピル) マロノニトリル



71



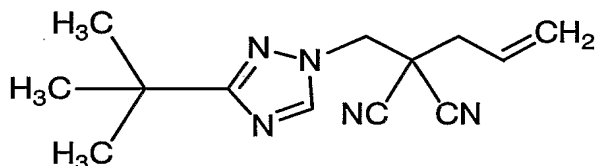
(以下、本発明化合物 (30) と記す。) 0.29 g を得た。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$  (ppm)): 0.72 (3H, t), 1.33 (6H, s), 1.69 (2H, q), 2.31–2.35 (2H, m), 2.51–2.63 (2H, m), 4.68 (2H, s), 8.19 (1H, s)

5

### 製造例 31

1-(クロロメチル)-3-tert-ブチル-1H-1,2,4-トリアゾール塩酸塩 1.28 g 及びアリルマロノニトリル 0.77 g を N,N-ジメチルホルムアミド 21 ml に溶解した。氷冷下撹拌した該溶液に炭酸カリウム 1.01 g を加え、さらに該混合物を室温で 4 時間撹拌した。反応混合物に水を加え、MTBE で抽出した。有機層を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ過し、減圧下濃縮し、残渣をヘキサン-MTBE から再結晶し、下式で示されるアリル[(3-tert-ブチル-1H-1,2,4-トリアゾール-1-イル)メチル]マロノニトリル



(以下、本発明化合物 (31) と記す。) 0.16 g を得た。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$  (ppm)): 1.38 (9H, s), 2.79 (2H, d), 4.61 (2H, s), 5.50–5.54 (2H, m), 5.89–6.00 (1H, m), 8.16 (1H, s)

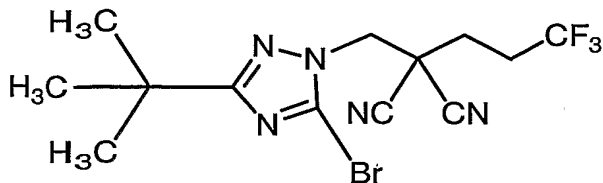
### 製造例 32

5-ブロモ-3-tert-ブチル-1-(クロロメチル)-1H-1,2,4-トリアゾール塩酸塩 2.03 g 及び (3,3,3-トリフルオロプロピル) マロノニトリル 1.30 g を N,N-ジメチルホルムアミド 24 ml に溶解した。氷冷下撹拌した該溶液に炭酸カリウム 2.21 g を加え、さらに該混合物を室温で一晩撹拌した。反応混合物に水を加え、MTBE で抽出した。有機層を水で洗浄し、

20

25

無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ過し、減圧下濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、下式で示される[(5-ブロモ-3-tert-ブチル-1H-1,2,4-トリアゾール-1-イル)メチル](3,3,3-トリフルオロプロピル)マロノニトリル

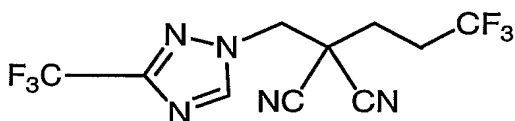


- 5 (以下、本発明化合物(32)と記す。) 0.76 gを得た。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$  (ppm)): 1.34 (9H, s), 2.40–2.45 (2H, m), 2.51–2.64 (2H, m), 4.62 (2H, s).

#### 10 製造例33

1-(クロロメチル)-3-(トリフルオロメチル)-1H-1,2,4-トリアゾール 1.56 g 及び (3,3,3-トリフルオロプロピル)マロノニトリル 1.38 g を N,N-ジメチルホルムアミド 25 ml に溶解した。氷冷下撹拌した該溶液に炭酸カリウム 2.35 g を加え、さらに該混合物を室温で4時間撹拌した。反応混合物に水を加え、MTBEで抽出した。有機層を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ過し、減圧下濃縮し、残渣をヘキサン-MTBEから再結晶し、下式で示される{[3-(トリフルオロメチル)-1H-1,2,4-トリアゾール-1-イル]メチル}(3,3,3-トリフルオロプロピル)マロノニトリル

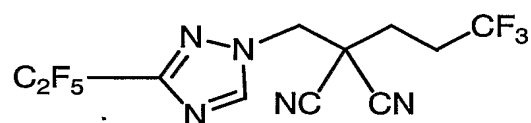


- 20 (以下、本発明化合物(33)と記す。) 0.15 gを得た。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$  (ppm)): 2.34–2.38 (2H, m), 2.51–2.65 (2H, m), 4.82 (2H, s), 8.45 (1H, s).

#### 25 製造例34

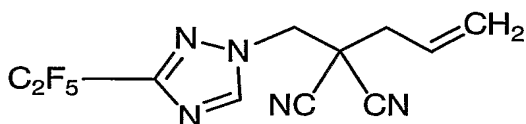
1-（クロロメチル）-3-（ペンタフルオロエチル）-1H-1,2,4-  
 トリアゾール 1.74 g 及び（3,3,3-トリフルオロプロピル）マロノニ  
 トリル 1.20 g を N,N-ジメチルホルムアミド 21 ml に溶解した。氷冷下攪  
 拌した該溶液に炭酸カリウム 2.04 g を加え、さらに該混合物を室温で 4 時間  
 5 攪拌した。反応混合物に水を加え、MTBE で抽出した。有機層を水で洗浄し、  
 無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ過し、減圧下濃縮し、残渣をヘキサン-  
 MTBE から再結晶し、下式で示される{[3-（ペンタフルオロエチル）-1H-  
 1,2,4-トリアゾール 1-イル]メチル}（3,3,3-トリフルオロプロ  
 ピル）マロノニトリル



- 10 （以下、本発明化合物（34）と記す。）0.25 g を得た。  
 $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$  (ppm)): 2.32–2.36 (2H, m), 2.52–2.64 (2H, m), 4.84 (2H, s), 8.47 (1H, s)

### 15 製造例 35

- 1-（クロロメチル）-3-（ペンタフルオロエチル）-1H-1,2,4-  
 トリアゾール 2.24 g 及びアリルマロノニトリル 1.02 g を N,N-ジメチ  
 ルホルムアミド 28 ml に溶解した。氷冷下攪拌した該溶液に炭酸カリウム 2.  
 76 g を加え、さらに該混合物を室温で一晩攪拌した。反応混合物に水を加え、  
 20 MTBE で抽出した。有機層を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、  
 ろ過し、減圧下濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、  
 その後、分取高速液体クロマトグラフィーに付し、下式で示されるアリル{[3-  
 （ペンタフルオロエチル）-1H-1,2,4-トリアゾール 1-イル]メチル}  
 マロノニトリル

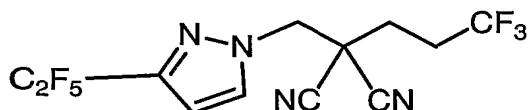


- 25 （以下、本発明化合物（35）と記す。）0.54 g を得た。  
 $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$  (ppm)): 2.81 (2H, d), 4.7

6 (2H, s)、5. 53–5. 59 (2H, m)、5. 88–5. 97 (1H, m)、8. 45 (1H, s)

### 製造例 36

- 5 1-(クロロメチル)-3-(ペンタフルオロエチル)-1H-ピラゾール2. 01 g 及び (3, 3, 3-トリフルオロプロピル) マロノニトリル 1. 39 g を N, N-ジメチルホルムアミド 25 ml に溶解した。氷冷下撹拌した該溶液に炭酸カリウム 2. 38 g を加え、さらに該混合物を室温で一晩撹拌した。反応混合物に水を加え、MTBE で抽出した。有機層を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ過し、減圧下濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、下式で示される { [3-(ペンタフルオロエチル)-1H-ピラゾール-1-イル]メチル } (3, 3, 3-トリフルオロプロピル) マロノニトリル

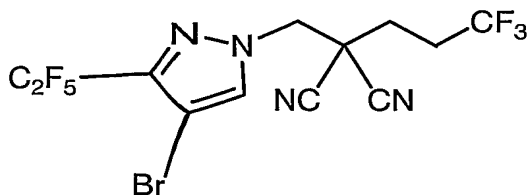


(以下、本発明化合物 (36) と記す。) 1. 31 g を得た。

- 15  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$  (ppm)): 2. 23–2. 27 (2H, m)、2. 49–2. 59 (2H, m)、4. 77 (2H, s)、6. 72 (1H, d)、7. 75 (1H, d)

### 製造例 37

- 20 4-ブロモ-1-(クロロメチル)-3-(ペンタフルオロエチル)-1H-ピラゾール 6. 84 g 及び (3, 3, 3-トリフルオロプロピル) マロノニトリル 3. 54 g を N, N-ジメチルホルムアミド 60 ml に溶解した。氷冷下撹拌した該溶液に炭酸カリウム 6. 08 g を加え、さらに該混合物を室温で一晩撹拌した。反応混合物に水を加え、MTBE で抽出した。有機層を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ過し、減圧下濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、下式で示される [ (4-ブロモ-3-(ペンタフルオロエチル)-1H-ピラゾール-1-イル)メチル ] (3, 3, 3-トリフルオロプロピル) マロノニトリル



(以下、本発明化合物 (37) と記す。) 7.15 g を得た。

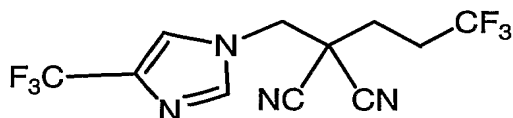
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$  (ppm)): 2.24–2.29 (2H, m), 2.49–2.61 (2H, m), 4.75 (2H, s), 7.81 (1H, s)

5

### 製造例 38

1-(クロロメチル)-4-(トリフルオロメチル)-1H-イミダゾール塩  
酸塩 2.90 g 及び (3, 3, 3-トリフルオロプロピル) マロノニトリル 2.  
11 g を N, N-ジメチルホルムアミド 39 ml に溶解した。氷冷下撹拌した該  
溶液に炭酸カリウム 3.59 g を加え、さらに該混合物を室温で一晩撹拌した。  
反応混合物に水を加え、MTBE で抽出した。有機層を水で洗浄し、無水硫酸マ  
グネシウムで乾燥した後、ろ過し、減圧下濃縮した。残渣をシリカゲルカラムク  
ロマトグラフィーに付し、下式で示される {[4-(トリフルオロメチル)-1H-  
イミダゾール-1-イル]メチル} (3, 3, 3-トリフルオロプロピル) マロ  
ノニトリル

15



(以下、本発明化合物 (38) と記す。) 1.12 g を得た。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$  (ppm)): 2.24–2.28 (2H, m), 2.54–2.65 (2H, m), 4.53 (2H, s), 7.50 (1H, s), 7.73 (1H, s)

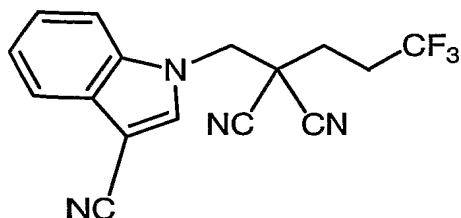
20

### 製造例 39

1-(クロロメチル)-3-シアノ-1H-インドール 1.70 g 及び (3, 3, 3-トリフルオロプロピル) マロノニトリル 1.45 g を N, N-ジメチルホルムアミド 27 ml に溶解した。氷冷下撹拌した該溶液に炭酸カリウム 2.4  
9 g を加え、さらに該混合物を室温で 7 時間撹拌した。反応混合物に水を加え、

25

MTBEで抽出した。有機層を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ過し、減圧下濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、下式で示される[3-シアノ-1H-インドール-1-イル]メチル} (3, 3, 3-トリフルオロプロピル) マロノニトリル



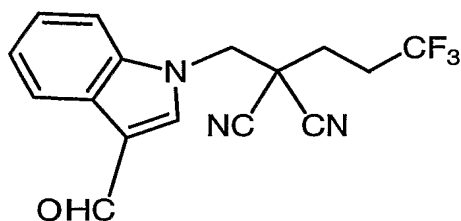
5 (以下、本発明化合物(39)と記す。) 1.48 gを得た。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$  (ppm)): 2.28–2.32 (2H, m), 2.51–2.63 (2H, m), 4.78 (2H, s), 7.37–7.47 (2H, m), 7.53 (1H, d), 7.80–7.83 (2H, m)

#### 10 製造例40

1- (クロロメチル) -3-ホルミル-1H-インドール 3.02 g 及び (3, 3, 3-トリフルオロプロピル) マロノニトリル 2.53 g を N, N-ジメチルホルムアミド 45 ml に溶解した。氷冷下攪拌した該溶液に炭酸カリウム 4.35 g を加え、さらに該混合物を室温で3時間攪拌した。反応混合物に水を加え、

15 MTBEで抽出した。有機層を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ過し、減圧下濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、下式で示される[3-ホルミル-1H-インドール-1-イル]メチル} (3, 3, 3-トリフルオロプロピル) マロノニトリル



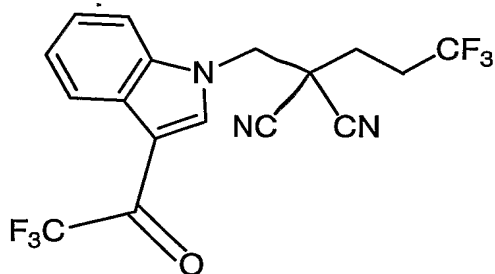
(以下、本発明化合物(40)と記す。) 2.68 gを得た。

20  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{DMSO}-d_6$ , TMS,  $\delta$  (ppm)): 2.33–2.51 (2H, m), 2.59–2.75 (2H, m), 5.29 (2H, s), 7.30–7.40 (2H, m), 7.97 (1H, d), 8.14 (1H, d), 8.36 (1H,

s)、10.04 (1H, s)

#### 製造例 4 1

1-(クロロメチル)-3-(トリフルオロアセチル)-1H-インドール 3.53 g 及び (3, 3, 3-トリフルオロプロピル) マロノニトリル 2.19 g を N, N-ジメチルホルムアミド 27 ml に溶解した。氷冷下攪拌した該溶液に炭酸カリウム 3.74 g を加え、さらに該混合物を室温で一晩攪拌した。反応混合物に水を加え、MTBE で抽出した。有機層を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ過し、減圧下濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、下式で示される [3-(トリフルオロアセチル)-1H-インドール-1-イル]メチル} (3, 3, 3-トリフルオロプロピル) マロノニトリル

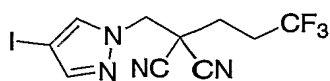


(以下、本発明化合物 (4 1) と記す。) 3.06 g を得た。

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS, δ (ppm)): 2.33-2.37 (2H, m), 2.53-2.65 (2H, m), 4.85 (2H, s), 7.44-7.50 (2H, m), 7.52-7.57 (1H, m), 8.16 (1H, s), 8.44-8.47 (1H, m)

#### 製造例 4 2

[(1H-ピラゾール-1-イル)メチル] (3, 3, 3-トリフルオロプロピル) マロノニトリル (本発明化合物 (1)) 1.21 g をアセトニトリル 50 ml に溶解し、該溶液にアンモニウム セリウム (IV) ナイトライト 2.19 g、及びヨウ素 1.02 g を加え、室温で 10 時間攪拌した。反応混合物を減圧下濃縮し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、下式で示される [(4-ヨード-1H-ピラゾール-1-イル)メチル] (3, 3, 3-トリフルオロプロピル) マロノニトリル

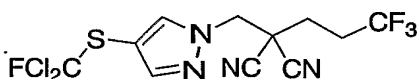


(以下、本発明化合物(42)と記す。) 1.71gを得た。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$  (ppm)): 2.04–2.27 (2H, m), 2.48 (2H, m), 4.69 (2H, s), 7.65 (1H, s), 7.67 (1H, s)

#### 製造例43

1-(クロロメチル)-4-[(ジクロロフルオロメチル)チオ]-1H-ピラゾール0.21g及び(3,3,3-トリフルオロプロピル)マロノニトリル0.14gをN,N-ジメチルホルムアミド2mlに溶解した。該溶液に氷冷下で炭酸カリウム0.12gを加え、さらに室温で一晩攪拌した。反応混合物に水を加え、MTBEで抽出した。有機層を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ過した。ろ液を減圧下濃縮した。下式で示される[(4-{(ジクロロフルオロメチル)チオ}-1H-ピラゾール-1-イル)メチル](3,3,3-トリフルオロプロピル)マロノニトリル



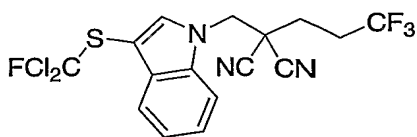
(以下、本発明化合物(43)と記す。) 0.06gを得た。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$  (ppm)): 2.24–2.33 (2H, m), 2.49–2.59 (2H, m), 5.43 (2H, s), 7.83 (1H, s), 7.96 (1H, s)

#### 製造例44

1-(クロロメチル)-3-[(ジクロロフルオロメチル)チオ]-1H-インドール0.61g及び(3,3,3-トリフルオロプロピル)マロノニトリル0.35gをN,N-ジメチルホルムアミド2mlに溶解した。該溶液に氷冷下で炭酸カリウム0.28gを加え、さらに室温で一晩攪拌した。反応混合物に水を加え、MTBEで抽出した。有機層を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ過した。ろ液を減圧下濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、下式で示される[(3-[(ジクロロフルオロメチル)チオ]-1H-インドール-1-イル)メチル](3,3,3-トリフルオロプロピル)マロノニトリル



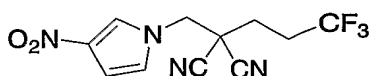


(以下、本発明化合物 (44) と記す。) 0.65 g を得た。

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS, δ (ppm)): 2.05–2.28 (2H, m), 2.49–2.60 (2H, m), 4.80 (2H, s), 7.34–7.42 (2H, m), 7.50 (1H, d), 7.67 (1H, s), 7.86 (1H, s)

#### 製造例 45

1-クロロメチル-3-ニトロ-1H-ピロール 0.61 g 及び (3, 3, 3-トリフルオロプロピル) マロノニトリル 0.65 g を N, N-ジメチルホルムアミド 10 ml に溶解した。該溶液に氷冷下で炭酸カリウム 0.28 g を加え、さらに室温で一晩攪拌した。反応混合物に水を加え、酢酸エチルで抽出した。有機層を飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ過した。ろ液を減圧下濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、下式で示される [(3-ニトロ-1H-ピロール-1-イル) メチル] (3, 3, 3-トリフルオロプロピル) マロノニトリル



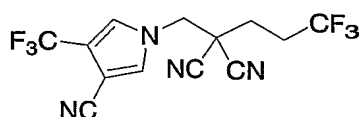
(以下、本発明化合物 (45) と記す。) 0.80 g を得た。

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS, δ (ppm)): 2.22–2.26 (2H, m), 2.52–2.63 (2H, m), 4.46 (2H, s), 6.81–6.83 (1H, m), 6.88 (1H, t), 7.69 (1H, d)

#### 製造例 46

1-クロロメチル-3-シアノ-4-トリフルオロメチル-1H-ピロール 0.80 g 及び (3, 3, 3-トリフルオロプロピル) マロノニトリル 0.67 g を N, N-ジメチルホルムアミド 10 ml に溶解した。該溶液に氷冷下で炭酸カリウム 0.57 g を加え、さらに室温で一晩攪拌した。反応混合物に水を加え、酢酸エチルで抽出した。有機層を飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ過した。ろ液を減圧下濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマト

グラフィーに付し、下式で示される [(3-シアノ-4-トリフルオロメチル-1H-ピロール-1-イル)メチル] (3, 3, 3-トリフルオロプロピル) マロノニトリル

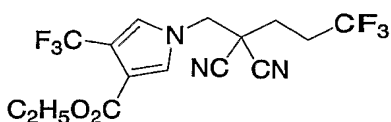


5 (以下、本発明化合物 (46) と記す。) 0.33 g を得た。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{DMSO}-d_6$ , TMS,  $\delta$  (ppm)): 2.45–2.51 (2H, m), 2.62–2.74 (2H, m), 4.98 (2H, s), 7.76–7.77 (1H, m), 8.04 (1H, d)

#### 10 製造例 47

1-クロロメチル-4-トリフルオロメチル-3-エトキシカルボニル-1H-ピロール 0.23 g 及び (3, 3, 3-トリフルオロプロピル) マロノニトリル 0.15 g を N, N-ジメチルホルムアミド 2 ml に溶解した。該溶液に氷冷下で炭酸カリウム 0.13 g を加え、さらに室温で一晩攪拌した。反応混合物に水を加え、酢酸エチルで抽出した。有機層を飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ過した。ろ液を減圧下濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、下式で示される [(3-エトキシカルボニル-4-トリフルオロメチル-1H-ピロール-1-イル)メチル] (3, 3, 3-トリフルオロプロピル) マロノニトリル



20

(以下、本発明化合物 (47) と記す。) 0.20 g を得た。

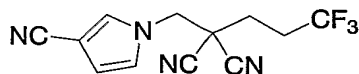
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$  (ppm)): 1.35 (3H, t), 2.21–2.26 (2H, m), 2.56–2.63 (2H, m), 4.35 (2H, q), 4.45 (2H, s), 7.20 (1H, d), 7.53 (1H, d)

25

#### 製造例 48

1-クロロメチル-3-シアノ-1H-ピロール 0.27 g 及び (3, 3, 3-トリフルオロプロピル) マロノニトリル 0.34 g を N, N-ジメチルホルム

アミド 3 ml に溶解した。該溶液に氷冷下で炭酸カリウム 0.29 g を加え、さらに室温で 1 時間攪拌した。反応混合物に水を加え、酢酸エチルで抽出した。有機層を飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ過した。ろ液を減圧下濃縮し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、下式で示される [(3-シアノ-1H-ピロール-1-イル)メチル] (3,3,3-トリフルオロプロピル) マロノニトリル



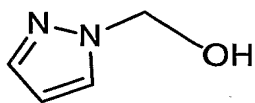
(以下、本発明化合物 (48) と記す。) 0.37 g を得た。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$  (ppm)): 2.18–2.23 (2H, m), 2.46–2.64 (2H, m), 4.46 (2H, s), 6.58–6.59 (1H, m), 6.87–6.88 (1H, m), 7.33–7.35 (1H, m)

次に、中間体化合物の製造例を参考製造例として示す。

#### 参考製造例 1-1

1H-ピラゾール-1-イルメタノール

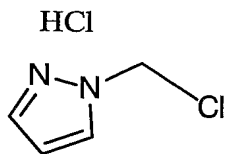


ピラゾール 2.04 g、パラホルムアルデヒド 2.00 g 及びトリエチルアミン 1 ml の混合物を 130℃ で 10 時間攪拌した。反応混合物を室温まで冷却後、反応混合物にアセトンを加え、その混合物をろ過した。ろ液を減圧下濃縮した。残渣にヘキサンを加えることにより結晶が生成した。該結晶を集めて、1H-ピラゾール-1-イルメタノール 3.10 g を得た。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$  (ppm)): 5.51 (2H, s), 6.30 (1H, t), 7.58–7.61 (2H, m)

#### 参考製造例 1-2

1-(クロロメチル)-1H-ピラゾール塩酸塩

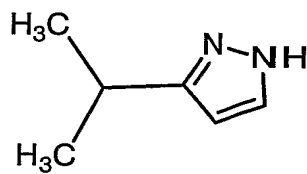


1 H-ピラゾール-1-イルメタノール 3. 10 g をジクロロメタン 100 ml に溶解した。該溶液に塩化チオニル 6.8 ml を加え、室温で一晩攪拌した。反応混合物を減圧下濃縮した。残渣をヘキサン-クロロホルムから再結晶して、1-(クロロメチル)-1 H-ピラゾール塩酸塩 2.66 g を得た。

- 5  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$  (ppm)): 5.91 (2H, s), 6.38 (1H, t), 7.61–7.68 (2H, m)

#### 参考製造例 2-1

3-イソプロピル-1 H-ピラゾール



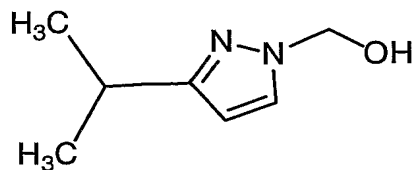
- 10 窒素雰囲気下、イソプロピルメチルケトン 17.23 g 及びギ酸メチル 12.01 g の混合物を 0℃ に冷却し、該混合物にテトラヒドロフラン 200 ml に溶解した t-ブトキシカリウム 22.44 g を 1 時間かけて加えた。この間、該混合物の温度は 20℃ 以下に保たれた。その後、反応混合物を 30℃ で 5 時間攪拌した。室温まで冷却した反応混合物にジエチルエーテル 200 ml を加えた結果、
- 15 固体を生成した。その固体をろ過により集め、ジエチルエーテル 20 ml で洗浄した。得られた固体を減圧下乾燥させることで、1-ヒドロキシ-4-メチル-1-ペンテン-3-オンカリウム塩 14.14 g を得た。1-ヒドロキシ-4,4-ジメチル-1-ペンテン-3-オンカリウム塩 14.14 g をエタノール 90 ml に懸濁した。該懸濁液にヒドラジン・一水和物 5.11 g を加え、7 時間
- 20 加熱還流した。室温まで冷却した反応混合物に水 30 ml を加え、該混合液を 30 ml まで減圧下濃縮した。脳宿駅を酢酸エチルで抽出した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ過し、減圧下濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、3-イソプロピル-1 H-ピラゾール 6.83 g を得た。

- 25  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$  (ppm)): 1.29 (6H, d), 3.

0.1–3.08 (1H, m), 6.10 (1H, s), 7.49 (1H, s)

参考製造例 2–2

3-イソプロピル-1H-ピラゾール-1-イルメタノール

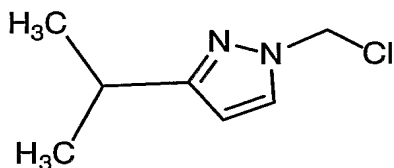


- 5      3-イソプロピル-1H-ピラゾール 1.15 g、パラホルムアルデヒド 0.94 g 及びトリエチルアミン 0.14 g の混合物を 130℃ で 7 時間攪拌した。反応混合物を室温まで冷却後、反応混合物にアセトンを加えた。その混合物をろ過した。ろ液を減圧下濃縮した。残渣にヘキサンを加えることによって結晶が生成した。該結晶を集めて、3-イソプロピル-1H-ピラゾール-1-イルメタノール 1.28 g を得た。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$  (ppm)): 1.24 (6H, d), 2.94–3.02 (1H, m), 5.48 (2H, s), 6.10 (1H, d), 7.47 (1H, d)

15      参考製造例 2–3

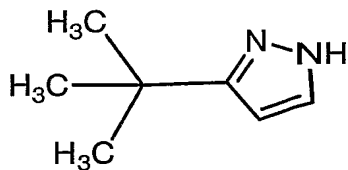
3-イソプロピル-1-(クロロメチル)-1H-ピラゾール塩酸塩  
HCl



- 3-イソプロピル-1H-ピラゾール-1-イルメタノール 1.28 g をジクロロメタン 20 ml に溶解した。該溶液に塩化チオニル 2 ml を加え、室温で一晩攪拌した。反応混合物を減圧下濃縮して、3-イソプロピル-1-(クロロメチル)-1H-ピラゾール塩酸塩 1.58 g を得た。

参考製造例 3–1

3-tert-ブチル-1H-ピラゾール

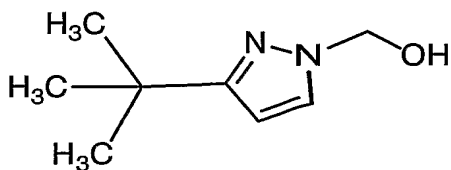


ピナコロン 50.00 g 及びギ酸メチル 42.00 g の混合物を窒素雰囲気下 0℃ に冷却し、該混合物に t-ブトキシカリウム 56.00 g を 3 時間かけて加えた。この間、該混合物の温度は 20℃ 以下に保たれた。反応混合物を 30℃ で 5 時間攪拌した。室温まで冷却した反応混合物にジエチルエーテルを加えた結果、  
 5 固体が生成した。この固体をろ過により集め、減圧下乾燥することで、1-ヒドロキシ-4,4-ジメチル-1-ペンテン-3-オンカリウム塩 32.12 g を得た。1-ヒドロキシ-4,4-ジメチル-1-ペンテン-3-オンカリウム塩 21.61 g をエタノール 150 ml に懸濁した。該懸濁液にヒドラジン・一水和物 6.52 g を加え、7 時間加熱還流した。室温まで冷却した。反応混合物に  
 10 水 50 ml を加えた。該混合物を 40 ml まで減圧下濃縮した。濃縮液を酢酸エチルで抽出した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ過し、減圧下濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、3-tert-ブチル-1H-ピラゾール 6.83 g を得た。

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS, δ (ppm)): 1.34 (9H, s), 6.1  
 15 1 (1H, d), 7.47 (1H, d)

### 参考製造例 3-2

#### 3-tert-ブチル-1H-ピラゾール-1-イルメタノール



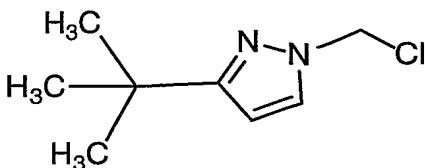
3-tert-ブチル-1H-ピラゾール 1.28 g、パラホルムアルデヒド 0.6  
 20 6 g 及びトリエチルアミン 0.3 g の混合物を 130℃ で 7 時間攪拌した。反応混合物を室温まで冷却後、反応混合物にアセトンを加えた。その混合物をろ過した。ろ液を減圧下濃縮した。残渣にヘキサンを加えることにより結晶が生成した。該結晶を集めて、3-tert-ブチル-1H-ピラゾール-1-イルメタノール 1.  
 07 g を得た。

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS, δ (ppm)): 1.28 (9H, s), 5.5

0 (2H, s)、6.13 (1H, s)、7.46 (1H, s)

### 参考製造例 3-3

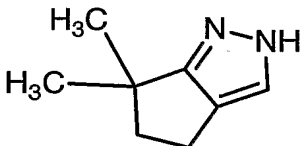
3-tert-ブチル-1-(クロロメチル)-1H-ピラゾール塩酸塩  
HCl



- 5 3-tert-ブチル-1H-ピラゾール-1-イルメタノール1.07gをジクロロメタン140mlに溶解し、該溶液に塩化チオニル2mlを加え、室温で一晩攪拌した。反応混合物を、減圧下濃縮し、3-tert-ブチル-1-(クロロメチル)-1H-ピラゾール塩酸塩1.66gを得た。
- <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS, δ (ppm)): 6.25 (2H, s)、6.40 (1H, d)、7.69 (1H, d)
- 10

### 参考製造例 4-1

6,6-ジメチル-2,4,5,6-テトラヒドロシクロペンタ[c]ピラゾール



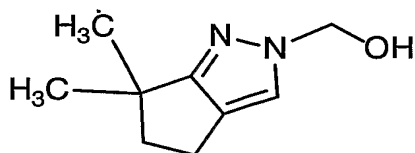
- 2,2-ジメチルシクロペンタノン12.22g及びギ酸メチル6.01gの混合物を窒素雰囲気下0℃に冷却し、該混合物にtert-ブトキシカリウム6.74gを1時間かけて加えた。この間、該混合物の温度は20℃以下に保たれた。その後、反応混合物を室温で18時間攪拌した。反応混合物にジエチルエーテルを加えた結果、固体が生成した。その固体をろ過により集めた。得られた固体を減圧下乾燥させることで、1-ヒドロキシメチレン-5,5-ジメチルシクロペンタノンカリウム塩9.94gを得た。1-ヒドロキシメチレン-5,5-ジメチルシクロペンタノンカリウム塩9.94gをエタノール80mlに懸濁した。該懸濁液にヒドラジン・一水和物2.80gを加え、5時間加熱還流した。室温まで冷却した反応混合物に水50mlを加えた。該混合液を40mlまで減圧下濃
- 15
- 20

縮した。濃縮液を酢酸エチルで抽出した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ過し、減圧下濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、6, 6-ジメチル-2, 4, 5, 6-テトラヒドロシクロペンタ[c]ピラゾール1. 68 gを得た。

- 5  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$  (ppm)): 1. 32 (6H, s), 2. 23-2. 28 (2H, t), 2. 60-2. 64 (2H, t), 7. 11 (1H, s)

#### 参考製造例 4-2

- 10 {6, 6-ジメチル-5, 6-ジヒドロシクロペンタ[c]ピラゾール-2 (4H) -イル}メタノール



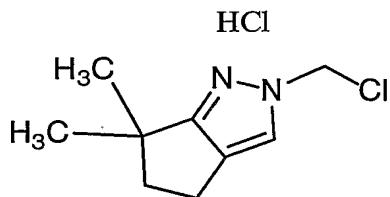
- 15 6, 6-ジメチル-2, 4, 5, 6-テトラヒドロシクロペンタ[c]ピラゾール1. 68 g、パラホルムアルデヒド0. 41 g及びトリエチルアミン0. 2 gの混合物を130℃で5時間攪拌した。反応混合物を室温まで冷却後、反応混合物にアセトンを加えた。その混合物をろ過した。ろ液を減圧下濃縮した。得られた残渣にヘキサンを加えることにより、結晶が生成した。該結晶を集めて、{6, 6-ジメチル-5, 6-ジヒドロシクロペンタ[c]ピラゾール-2 (4H) -イル}メタノール0. 31 gを得た。

- 20  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$  (ppm)): 1. 28 (6H, s), 2. 18 (2H, t), 2. 59 (2H, t), 5. 44 (2H, s), 7. 13 (1H, s)

#### 参考製造例 4-3

- 25 1-(クロロメチル)-6, 6-ジメチル-5, 6-ジヒドロシクロペンタ[c]ピラゾール塩酸塩



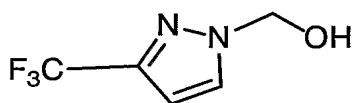


(6, 6-ジメチル-5, 6-ジヒドロシクロペンタ [c] ピラゾール-2 (4 H)-イル)メタノール 0. 31 g をジクロロメタン 5 ml に溶解した。該溶液に塩化チオニル 1 ml を加え、室温で一晩攪拌した。反応混合物を減圧下濃縮して、1-(クロロメチル)-6, 6-ジメチル-5, 6-ジヒドロシクロペンタ [c] ピラゾール塩酸塩 0. 58 g を得た。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$  (ppm)): 1. 46 (6H, s), 2. 33 (2H, t), 2. 73 (2H, t), 6. 18 (2H, s), 7. 45 (1H, s)

#### 10 参考製造例 5-1

3-(トリフルオロメチル)-1H-ピラゾール-1-イルメタノール



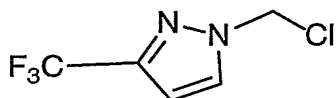
3-(トリフルオロメチル)-1H-ピラゾール 4. 08 g、パラホルムアルデヒド 2. 00 g 及びトリエチルアミン 1 ml の混合物を 80℃ で 5 時間攪拌した。反応混合物を室温まで冷却後、反応混合物にアセトンを加えた。その混合物をろ過した。ろ液を減圧下濃縮した。残渣にヘキサンを加えることにより結晶が生成した。該結晶を集めて、3-(トリフルオロメチル)-1H-ピラゾール-1-イルメタノール 4. 31 g を得た。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$  (ppm)): 4. 73 (1H, br. s), 5. 58 (2H, s), 6. 58 (1H, s), 7. 66 (1H, s)

20

#### 参考製造例 5-2

1-(クロロメチル)-3-(トリフルオロメチル)-1H-ピラゾール

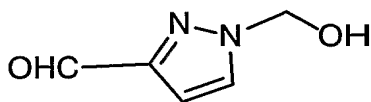


3-(トリフルオロメチル)-1H-ピラゾール-1-イルメタノール 1.3 g をジクロロメタン 40 ml に溶解した。該溶液に塩化チオニル 2.7 ml を加え、室温で一晩攪拌した。反応混合物を減圧下濃縮し、1-(クロロメチル)-3-(トリフルオロメチル)-1H-ピラゾール 1.44 g を得た。

- 5  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$  (ppm)): 5.88 (2H, s), 6.62 (1H, d), 7.68 (1H, d)

#### 参考製造例 6-1

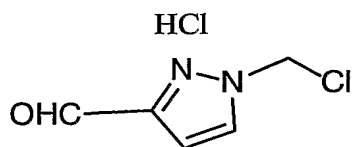
1-(ヒドロキシメチル)-3-ホルミル-1H-ピラゾール



- 10 3-ホルミル-1H-ピラゾール 0.96 g、パラホルムアルデヒド 0.60 g 及びトリエチルアミン 0.3 ml の混合物を 100℃ で 5 時間攪拌した。反応混合物を室温まで冷却後、反応混合物にアセトンを加えた。その混合物をろ過した後、ろ液を減圧下濃縮し、1-(ヒドロキシメチル)-3-ホルミル-1H-ピラゾール 1.21 g を得た。本粗生成物を精製することなく次工程に供した。
- 15  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$  (ppm)): 5.63 (2H, s), 6.84 (1H, d), 7.67 (1H, d), 9.96 (1H, s)

#### 参考製造例 6-2

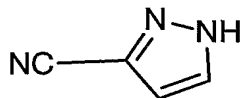
1-(クロロメチル)-3-ホルミル-1H-ピラゾール塩酸塩



- 20 1-(ヒドロキシメチル)-3-ホルミル-1H-ピラゾール 1.21 g をジクロロメタン 50 ml に溶解した。該溶液に塩化チオニル 2.4 ml を加え、室温で一晩攪拌した。反応混合物を減圧下濃縮し、1-(クロロメチル)-3-ホルミル-1H-ピラゾール塩酸塩 1.57 g を得た。
- 25  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$  (ppm)): 5.92 (2H, s), 6.88 (1H, s), 7.67 (1H, s), 10.00 (1H, s)

## 参考製造例 7-1

## 3-シアノー-1H-ピラゾール

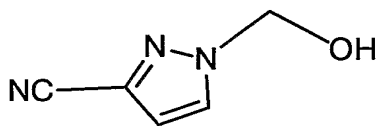


- 3-ホルミル-1H-ピラゾール 2.18 g をピリジン 12 ml に溶解し、該  
 5 溶液にヒドロキシルアミン塩酸塩 1.58 g を加え、室温で 5 時間攪拌した。反  
 応混合物を減圧下濃縮した。残渣に無水酢酸 30 ml を加え、100℃で 5 時間  
 攪拌した。反応混合物を室温まで冷却後、減圧下濃縮した。残渣にエタノール 3  
 0 ml を加え、該混合物を 100℃で 3 時間攪拌した。反応混合物を室温まで冷却  
 10 し、減圧下濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、3-  
 シアノー-1H-ピラゾール 0.86 g を得た。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$  (ppm)): 6.79 (1H, d), 7.75 (1H, d)

## 参考製造例 7-2

- 15 1-(ヒドロキシメチル)-3-シアノー-1H-ピラゾール

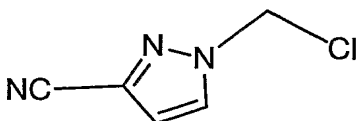


- 3-シアノー-1H-ピラゾール 0.86 g 及びパラホルムアルデヒド 0.55 g の混合物を 130℃で 7 時間攪拌した。反応混合物を室温まで冷却後、反応混  
 合物にアセトンを加えた。その混合物をろ過した後、ろ液を減圧下濃縮し、1-  
 (ヒドロキシメチル)-3-シアノー-1H-ピラゾール 0.89 g を得た。

- 20  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{DMSO}-d_6$ , TMS,  $\delta$  (ppm)): 5.54 (2H, s), 6.70 (1H, d), 7.72 (1H, d)

## 参考製造例 7-3

## 3-シアノー-1-(クロロメチル)-1H-ピラゾール

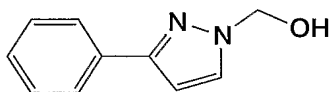


1-（ヒドロキシメチル）-3-シアノ-1H-ピラゾール0.89gをジクロロメタン30mlに溶解した。該溶液に塩化チオニル1.6mlを加え、室温で一晩攪拌した。反応混合物を減圧下濃縮し、3-シアノ-1-（クロロメチル）-1H-ピラゾール1.00gを得た。

- 5  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$  (ppm)): 5.87 (2H, s), 6.76 (1H, s), 7.72 (1H, s)

#### 参考製造例 8-1

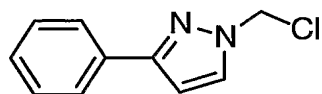
3-フェニル-1H-ピラゾール-1-イルメタノール



- 10 3-フェニル-1H-ピラゾール2.88g、パラホルムアルデヒド0.67g及びトリエチルアミン0.3mlの混合物を130℃で5時間攪拌した。反応混合物を室温まで冷却後、反応混合物にアセトンを加えた。その混合物をろ過した後、ろ液にヘキサンを加えることにより結晶が生成した。該結晶を集めて、3-フェニル-1H-ピラゾール-1-イルメタノール2.64gを得た。
- 15  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$  (ppm)): 5.56 (2H, s), 6.58 (1H, d), 7.31-7.42 (3H, m), 7.59 (1H, d), 7.76-7.79 (2H, m)

#### 参考製造例 8-2

- 20 1-（クロロメチル）-3-フェニル-1H-ピラゾール塩酸塩  
HCl

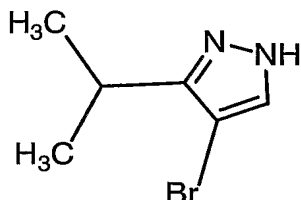


- 3-フェニル-1H-ピラゾール-1-イルメタノール1.74gをジクロロメタン50mlに溶解した。該溶液に塩化チオニル3.4mlを加え、室温で一晩攪拌した。反応混合物を減圧下濃縮し、残渣にヘキサン及びクロロホルムを加えることにより結晶が生成した。この結晶を集めて、1-（クロロメチル）-3-フェニル-1H-ピラゾール塩酸塩2.01gを得た。
- 25  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$  (ppm)): 6.15 (2H, s), 6.7

6 (1H, d)、7.39–7.49 (3H, m)、7.76 (1H, d)、7.90–7.94 (2H, m)

参考製造例 9-1

5 4-ブロモ-3-イ-プロピル-1H-ピラゾール

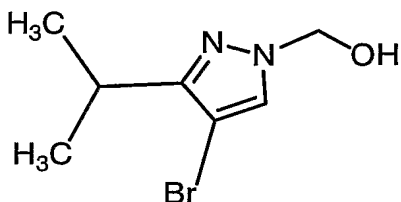


3-イ-プロピル-1H-ピラゾール 1.10 g を水 20 ml に懸濁させた後、ここに 50% 水酸化ナトリウム水溶液 1.6 g を加えた。該混合物を 0℃ に冷却し、該混合物に臭素 1.76 g を加え、室温で 5 時間攪拌した。反応混合物を酢酸エチルで抽出した。有機層を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、ろ過し、減圧下濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、4-ブロモ-3-イ-プロピル-1H-ピラゾール 1.88 g を得た。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$  (ppm)): 1.31 (6H, d)、3.07–3.18 (1H, m)、7.49 (1H, s)

15 参考製造例 9-2

4-ブロモ-3-イ-プロピル-1H-ピラゾール-1-イルメタノール

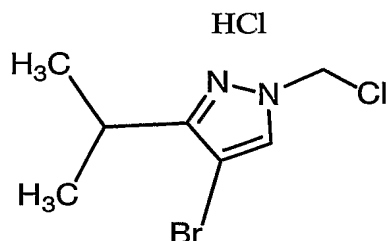


4-ブロモ-3-イ-プロピル-1H-ピラゾール 1.88 g、パラホルムアルデヒド 0.60 g 及びトリエチルアミン 0.10 g の混合物を 130℃ で 5 時間攪拌した。反応混合物を室温まで冷却後、反応混合物にアセトンを加えた。この混合物をろ過した後、ろ液を減圧下濃縮し、4-ブロモ-3-イ-プロピル-1H-ピラゾール-1-イルメタノール 1.29 g を得た。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$  (ppm)): 1.26 (6H, d)、3.02–3.11 (1H, m)、5.43 (2H, s)、7.54 (1H, s)

## 参考製造例 9-3

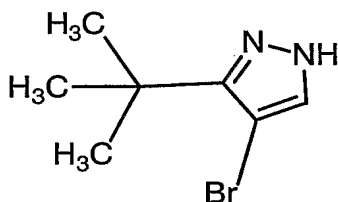
4-ブロモ-3-*i*-プロピル-1-(クロロメチル)-1H-ピラゾール塩酸塩



- 5 4-ブロモ-3-*i*-プロピル-1H-ピラゾール-1-イルメタノール1. 29 gをジクロロメタン20 mlに溶解し、該溶液に塩化チオニル2 mlを加え、室温で一晩攪拌した。反応混合物を減圧下濃縮し、4-ブロモ-3-*i*-プロピル-1-(クロロメチル)-1H-ピラゾール塩酸塩1.28 gを得た。
- $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$  (ppm)): 1.29 (6H, d), 2.99-3.10 (1H, m), 5.75 (2H, s), 7.54 (1H, s)
- 10

## 参考製造例 10-1

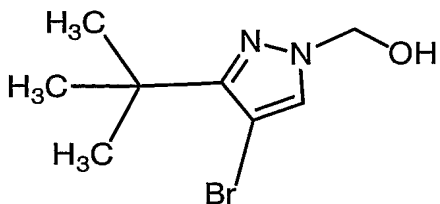
4-ブロモ-3-*t*-ブチル-1H-ピラゾール



- 3-*t*-ブチル-1H-ピラゾール2.48 gを水35 mlに懸濁させた後、ここに50%水酸化ナトリウム水溶液2.5 gを加えた。該混合物を0℃に冷却し、該混合物に臭素3.50 gを加え、室温で7時間攪拌した。反応混合物を酢酸エチルで抽出した。有機層を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、ろ過し、減圧下濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーヘキサン-酢酸エチルに付し、4-ブロモ-3-*t*-ブチル-1H-ピラゾール3.14 gを得た。
- 15  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$  (ppm)): 1.45 (9H, s), 7.48 (1H, s)
- 20

## 参考製造例 10-2

## 4-ブロモ-3-tert-ブチル-1H-ピラゾール-1-イルメタノール



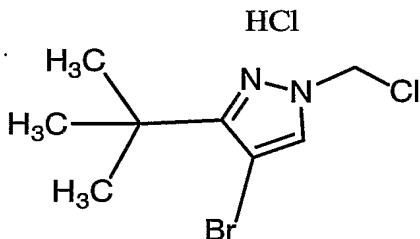
4-ブロモ-3-tert-ブチル-1H-ピラゾール 3.14 g、パラホルムアルデ  
ヒド 0.93 g 及びトリエチルアミン 0.11 g の混合物を 130℃ で 7 時間攪  
拌した。反応混合物を室温まで冷却後、反応混合物にアセトンを加えた。その混  
5 合物をろ過した。ろ液を減圧下濃縮して得られた残渣にヘキサンを加えた結果、  
結晶が生じた。その結晶を集めることにより、4-ブロモ-3-tert-ブチル-1H-  
ピラゾール-1-イルメタノール 3.79 g を得た。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ 、TMS、 $\delta$  (ppm)): 1.37 (9H, s)、5.40 (2H, s)、7.55 (1H, s)

10

## 参考製造例 10-3

## 4-ブロモ-3-tert-ブチル-1-(クロロメチル)-1H-ピラゾール塩酸塩



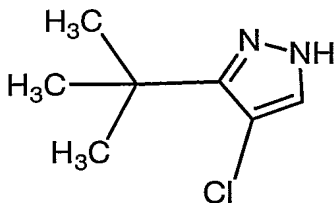
4-ブロモ-3-tert-ブチル-1H-ピラゾール-1-メタノール 3.79 g を  
ジクロロメタン 45 ml に溶解した。該溶液に塩化チオニル 3.4 ml を加え、  
15 室温で一晩攪拌した。反応混合物を減圧下濃縮した。生じた固体をヘキサンとク  
ロロホルムとの混合物で洗浄して、4-ブロモ-3-tert-ブチル-1-(クロロメ  
チル)-1H-ピラゾール塩酸塩 3.69 g を得た。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ 、TMS、 $\delta$  (ppm)): 1.40 (9H, s)、5.76 (2H, s)、7.56 (1H, s)

20

## 参考製造例 11-1

## 3-tert-ブチル-4-クロロ-1H-ピラゾール

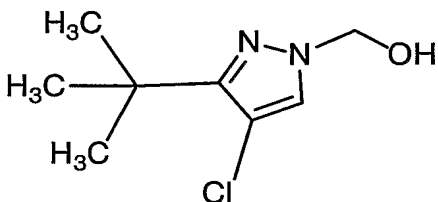


3-tert-ブチル-1H-ピラゾール1.42 gをクロロホルム230 mlに溶解した。該溶液にN-クロロコハク酸イミド1.55 gを加え、室温で一晩攪拌した。反応混合物を減圧下濃縮し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、3-tert-ブチル-4-クロロ-1H-ピラゾール0.62を得た。

5

#### 参考製造例 11-2

3-tert-ブチル-4-クロロ-1H-ピラゾール-1-イルメタノール



10

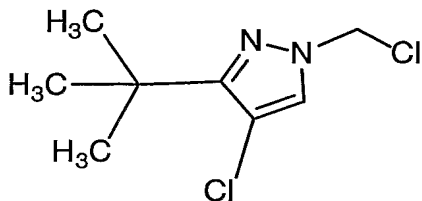
3-tert-ブチル-4-クロロ-1H-ピラゾール0.62 g、パラホルムアルデヒド0.24 g及びトリエチルアミン0.10 gの混合物を130℃で7時間攪拌した。反応混合物を室温まで冷却後、反応混合物にアセトンを加えた。その混合物をろ過した。ろ液を減圧下濃縮して得られた残渣にヘキサンを加えた結果、結晶が生成した。その結晶を集めることにより、3-tert-ブチル-4-クロロ-1H-ピラゾール-1-イルメタノール0.82 gを得た。

15

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$  (ppm)): 1.38 (9H, s), 5.39 (2H, s), 7.51 (1H, s)

#### 参考製造例 11-3

3-tert-ブチル-4-クロロ-1-(クロロメチル)-1H-ピラゾール塩酸塩  
HCl



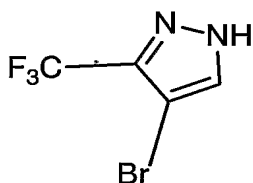


3-tert-ブチル-4-クロロ-1H-4-クロロピラゾール-1-イルメタノール0.82gをジクロロメタン45mlに溶解した。、該溶液に塩化チオニル3.4mlを加え、室温で一晩攪拌した。反応混合物を減圧下濃縮し、3-tert-ブチル-4-クロロ-1-(クロロメチル)-1H-ピラゾール塩酸塩0.98gを得た。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$  (ppm)): 1.39 (9H, s), 5.75 (2H, s), 7.52 (1H, s)

#### 参考製造例 12-1

10 4-ブロモ-3-(トリフルオロメチル)-1H-ピラゾール

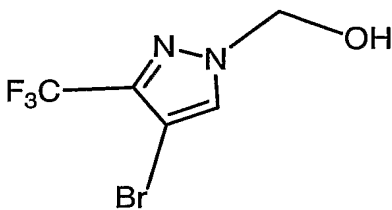


3-(トリフルオロメチル)-1H-ピラゾール3.50gを水45mlに懸濁させた後、ここに50%水酸化ナトリウム水溶液3.2gを加えた。該混合物を0℃に冷却し、該混合物に臭素3.20gを加え、室温で7時間攪拌した。反応混合物を酢酸エチルで抽出した。有機層を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、ろ過し、減圧下濃縮した。残渣にヘキサンを加えた結果、結晶が生成した。その結晶を集めて、4-ブロモ-3-(トリフルオロメチル)-1H-ピラゾール3.38gを得た。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$  (ppm)): 7.72 (1H, s)

20 参考製造例 12-2

4-ブロモ-3-(トリフルオロメチル)-1H-ピラゾール-1-イルメタノール



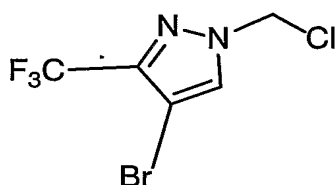
4-ブロモ-3-(トリフルオロメチル)-1H-ピラゾール3.38g及びパラホルムアルデヒド0.66gの混合物を140℃で5時間攪拌した。反応混

合物を室温まで冷却後、反応混合物にアセトンを加えた。その混合物をろ過した。ろ液を減圧下濃縮して得られた残渣にヘキサンを加えた結果、結晶が生成した。その結晶を集めて、4-ブロモ-3-(トリフルオロメチル)-1H-ピラゾール-1-イルメタノール3.28gを得た。

- 5  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$  (ppm)): 5.52 (2H, s), 7.71 (1H, s)

#### 参考製造例 12-3

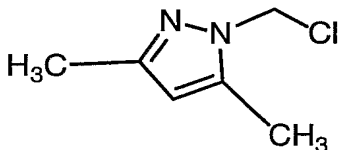
- 10 4-ブロモ-1-(クロロメチル)-3-(トリフルオロメチル)-1H-ピラゾール



- 15 4-ブロモ-3-(トリフルオロメチル)-1H-ピラゾール-1-イルメタノール3.28gをジクロロメタン40mlに溶解した。該溶液に塩化チオニル2.9mlを加え、室温で一晩攪拌した。反応混合物を減圧下濃縮した。生じた固体をヘキサンとクロロホルムとの混合物で洗浄して、4-ブロモ-1-(クロロメチル)-3-(トリフルオロメチル)-1H-ピラゾール3.33gを得た。 $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$  (ppm)): 5.82 (2H, s), 7.74 (1H, s)

#### 参考製造例 13

- 20 1-(クロロメチル)-3,5-ジメチルピラゾール塩酸塩  
HCl



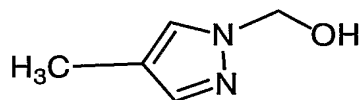
3,5-ジメチル-1H-ピラゾール-1-イルメタノール0.63gをジクロロメタン25mlに溶解した。該溶液に塩化チオニル1.2mlを加え、室温で一晩攪拌した。反応混合物を減圧下濃縮し、1-(クロロメチル)-3,5-

ジメチルピラゾール塩酸塩 0.93 g を得た。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$  (ppm)): 2.49 (3H, s), 2.50 (3H, s), 6.20 (3H, s)

5 参考製造例 14-1

4-メチル-1H-ピラゾール-1-イルメタノール



4-メチル-1H-ピラゾール 1.93 g、パラホルムアルデヒド 0.97 g 及びトリエチルアミン 0.4 ml の混合物を 130℃ で 5 時間攪拌した。反応混合物を室温まで冷却後、反応混合物にアセトンを加えた。その混合物をろ過した。

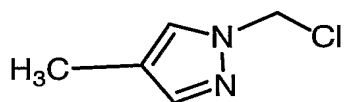
10 ろ液を減圧下濃縮して得られた残渣にヘキサンを加えた結果、結晶が生成した。その結晶を集めることにより、4-メチル-1H-ピラゾール-1-イルメタノール 1.72 g を得た。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$  (ppm)): 2.08 (3H, s), 5.43 (2H, s), 7.36 (2H, s)

15

参考製造例 14-2

1-(クロロメチル)-4-メチル-1H-ピラゾール塩酸塩  
HCl

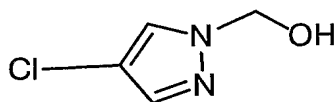


4-メチル-1H-ピラゾール-1-イルメタノール 1.12 g をジクロロメタン 50 ml に溶解した。該溶液に塩化チオニル 3.4 ml を加え、室温で一晩攪拌した。反応混合物を減圧下濃縮し、1-(クロロメチル)-4-メチル-1H-ピラゾール塩酸塩 1.61 g を得た。

20

参考製造例 15-1

4-クロロ-1H-ピラゾール-1-イルメタノール

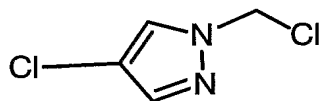


4-クロロピラゾール 2.05 g、パラホルムアルデヒド 0.66 g 及びトリエチルアミン 0.11 g の混合物を 130℃ で 5 時間攪拌した。反応混合物を室温まで冷却後、反応混合物にアセトンを加えた。その混合物をろ過した。ろ液を減圧下濃縮して得られた残渣にヘキサンを加えた結果、結晶が生成した。その結晶を集めることにより、4-クロロ-1H-ピラゾール-1-イルメタノール 2.73 g を得た。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$  (ppm)): 5.45 (2H, s), 7.49 (1H, s), 7.60 (1H, s)

#### 10 参考製造例 15-2

4-クロロ-1-(クロロメチル)-1H-ピラゾール塩酸塩  
HCl

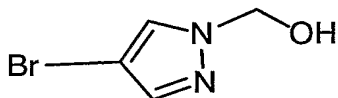


4-クロロ-1H-ピラゾール-1-イルメタノール 2.73 g をジクロロメタン 20 ml に溶解した。該溶液に塩化チオニル 4.4 ml を加え、室温で一晩攪拌した。反応混合物を減圧下濃縮し、4-クロロ-1-(クロロメチル)-1H-ピラゾール塩酸塩 2.90 g を得た。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$  (ppm)): 5.81 (2H, s), 7.53 (1H, s), 7.60 (1H, s)

#### 参考製造例 16-1

#### 20 4-ブロモ-1H-ピラゾール-1-イルメタノール



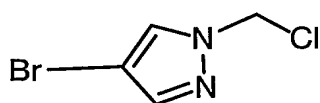
4-ブロモ-1H-ピラゾール 2.94 g、パラホルムアルデヒド 0.66 g 及びトリエチルアミン 0.3 ml の混合物を 130℃ で 4 時間攪拌した。反応混合物を室温まで冷却後、反応混合物にアセトンを加えた。この混合物をろ過した。

ろ液を減圧下濃縮して得られた残渣にヘキサンを加えた結果、結晶が生成した。その結晶を集めることにより、4-ブロモ-1H-ピラゾール-1-イルメタノール2.97gを得た。

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS, δ (ppm)): 5.46 (2H, s), 7.53 (1H, s), 7.63 (1H, s)

#### 参考製造例16-2

4-ブロモ-1-(クロロメチル)-1H-ピラゾール塩酸塩  
HCl

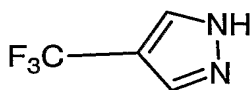


4-ブロモ-1H-ピラゾール-1-イルメタノール2.97gをジクロロメタン100mlに溶解した。該溶液に塩化チオニル5mlを加え、室温で一晩攪拌した。反応混合物を減圧下濃縮し、4-ブロモ-1-(クロロメチル)-1H-ピラゾール塩酸塩(3.27gを得た。

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS, δ (ppm)): 5.83 (2H, s), 7.57 (1H, s), 7.63 (1H, s)

#### 参考製造例17-1

4-(トリフルオロメチル)-1H-ピラゾール

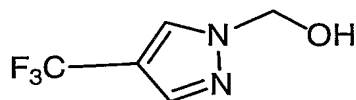


上記化合物はTetrahedron Letters 1829 (1996)に記載の方法にて製造した。

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS, δ (ppm)): 7.85 (2H, s)

#### 参考製造例17-2

4-(トリフルオロメチル)ピラゾール-1-イル-1H-メタノール



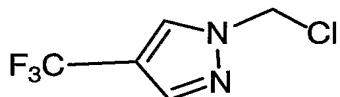
4-(トリフルオロメチル)-1H-ピラゾール0.59g及びパラホルムアルデヒド0.26gの混合物を130℃で4時間攪拌した。反応混合物を室温まで冷却後、反応混合物にアセトンを加えた。この混合物をろ過した。減圧下濃縮し、4-(トリフルオロメチル)-1H-ピラゾール-1-イルメタノール0.

5 60gを得た。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$  (ppm)): 5.58 (2H, s), 7.77 (1H, s), 7.90 (1H, s)

#### 参考製造例17-3

10 1-(クロロメチル)-4-(トリフルオロメチル)-1H-ピラゾール

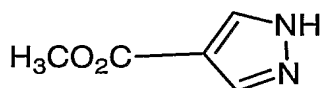


4-(トリフルオロメチル)-1H-ピラゾール-1-イルメタノール0.60gをジクロロメタン10mlに溶解し、該溶液に塩化チオニル1mlを加え、室温で一晩攪拌した。反応混合物を減圧下濃縮し、1-(クロロメチル)-4-(トリフルオロメチル)-1H-ピラゾール0.60gを得た。

15  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$  (ppm)): 5.89 (2H, s), 7.80 (1H, s), 7.91 (1H, s)

#### 参考製造例18-1

4-メトキシカルボニル-1H-ピラゾール



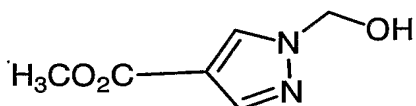
20 3,3-ジメトキシプロピオン酸メチル44.45g及びギ酸メチル45mlをジメトキシエタン180mlに溶解し、窒素雰囲気下、該溶液に60%水素化ナトリウム12.8gを、その間、該溶液の温度を40~50℃に保ちながらを加えた。さらに該混合物を室温で18時間攪拌した。反応混合物にジエチルエーテル180mlを加えた結果、固体が生成した。その固体をろ過により集め、ジ

エチルエーテル 60 ml で洗浄した。得られた固体を減圧下、一晚乾燥し、2-(ジメトキシメチル)-3-ヒドロキシ-アクリル酸メチルナトリウム塩 49.41 g を得た。2-(ジメトキシメチル)-3-ヒドロキシ-アクリル酸メチルナトリウム塩 9.91 g をエタノール 100 ml に懸濁した。該懸濁液にヒドラジン・一水和物 2.50 g を加え、室温で 3 時間、80℃で 1 時間攪拌した。室温まで冷却した反応混合液に、水 100 ml を加えた。該混合液を減圧下 100 ml まで濃縮した。濃縮物を酢酸エチルで抽出した。有機層を、飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、ろ過し、減圧下濃縮した。残渣を酢酸エチルに溶解し、この溶液に活性炭を加え、一晚攪拌した。この懸濁液をろ過し、ろ液を減圧下濃縮した。残渣をヘキサン-酢酸エチルから再結晶し、4-メトキシカルボニル-1H-ピラゾール 1.40 g を得た。

$^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ , TMS,  $\delta$  (ppm)): 3.74 (3H, s), 8.08 (2H, s), 13.43 (1H, s)

#### 参考製造例 18-2

1-(ヒドロキシメチル)-4-メトキシカルボニル-1H-ピラゾール

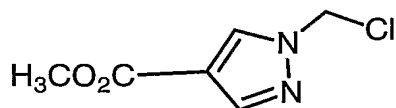


4-メトキシカルボニル-1H-ピラゾール 1.40 g、パラホルムアルデヒド 0.37 g 及びトリエチルアミン 0.11 g の混合物を 130℃で 1 時間攪拌した。この混合物にパラホルムアルデヒド 0.74 g 及びトリエチルアミン 2 ml を追加し、130℃で 2 時間攪拌した。反応混合物を室温まで冷却後、アセトンを加えた。この混合物をろ過した後、ろ液を減圧下濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、1-(ヒドロキシメチル)-4-メトキシカルボニル-1H-ピラゾール 1.38 g を得た。

$^1\text{H-NMR}$  (CDCl $_3$ , TMS,  $\delta$  (ppm)): 3.84 (3H, s), 5.53 (2H, s), 7.96 (1H, s), 8.08 (1H, s)

#### 参考製造例 18-3

1-(クロロメチル)-4-メトキシカルボニル-1H-ピラゾール

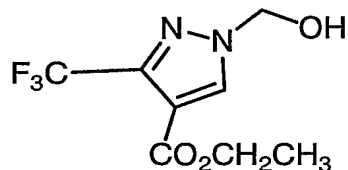


1-(ヒドロキシメチル)-4-メトキシカルボニル-1H-ピラゾール 1.  
38 g をジクロロメタン 10 ml に溶解し、該溶液に塩化チオニル 1 ml を加え、  
室温で一晩攪拌した。反応混合物を減圧下濃縮し、1-(クロロメチル)-4-  
メトキシカルボニル-1H-ピラゾール 1.59 g を得た。

5  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$  (ppm)): 3.85 (3H, s), 5.85 (2H, s), 7.98 (1H, s), 8.10 (1H, s)

#### 参考製造例 19-1

1-(ヒドロキシメチル)-3-(トリフルオロメチル)-4-エトキシカルボ  
10 ニル-1H-ピラゾール

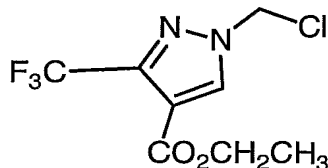


3-(トリフルオロメチル)-4-エトキシカルボニル-1H-ピラゾール 2.  
08 g 及びパラホルムアルデヒド 0.66 g の混合物を 150℃ で 4 時間攪拌し  
た。反応混合物を室温まで冷却後、アセトンを加えた。この混合物をろ過した後、  
ろ液を減圧下濃縮し、1-(ヒドロキシメチル)-3-(トリフルオロメチル)-  
15 -4-エトキシカルボニル-1H-ピラゾール 2.23 g を得た。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$  (ppm)): 1.34 (3H, t), 4.30 (2H, q), 5.58 (2H, s), 8.21 (1H, s)

#### 参考製造例 19-2

1-(クロロメチル)-3-(トリフルオロメチル)-4-エトキシカルボ  
20 ニル-1H-ピラゾール



1-(ヒドロキシメチル)-3-(トリフルオロメチル)-4-エトキシカル

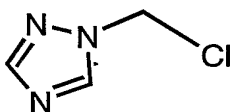


ボニルー 1 H-ピラゾール 2. 23 g をジクロロメタン 30 ml に溶解し、該溶液に塩化チオニル 1.4 ml を加え、室温で一晩攪拌した。反応混合物を減圧下濃縮し、1-(クロロメチル)-3-(トリフルオロメチル)-4-エトキシカルボニルー 1 H-ピラゾール 2. 38 g を得た。

- 5  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$  (ppm)): 1.31 (3H, t), 4.31 (2H, q), 5.85 (2H, s), 8.20 (1H, s)

#### 参考製造例 20

1-クロロメチル-1H-1,2,4-トリアゾール塩酸塩  
HCl

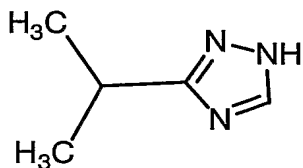


- 10 上記化合物は特開昭 57-165374 号に記載の方法にて製造した。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{DMSO}-d_6$ , TMS,  $\delta$  (ppm)): 6.26 (2H, s), 8.16 (1H, s), 8.85 (1H, s)

#### 参考製造例 21-1

- 15 3-イソプロピル-1H-1,2,4-トリアゾール

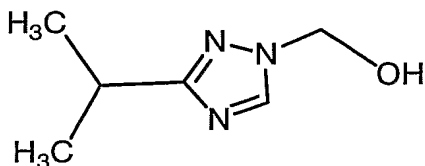


上記化合物は特開平 6-87839 号に記載の方法に準じて製造した。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$  (ppm)): 1.39 (6H, d), 3.14-3.74 (1H, m), 7.99 (1H, s)

- 20 参考製造例 21-2

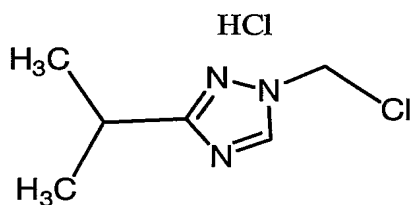
3-イソプロピル-1H-1,2,4-トリアゾール 1-イルメタノール



- 3-*i*-プロピル-1*H*-1, 2, 4-トリアゾール 1. 15 g、パラホルムアルデヒド 0.94 g 及びトリエチルアミン 0.14 g の混合物を 150℃ で 5 時間攪拌した。反応混合物を室温まで冷却後、アセトンを加えた。この混合物をろ過した。ろ液を減圧下濃縮した。得られた残渣にヘキサンを加えた結果、結晶が生成した。結晶を集めることにより、3-*i*-プロピル-1*H*-トリアゾール-1-イルメタノール 1.28 g を得た。
- <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS, δ (ppm)): 1.32 (6H, d), 3.04-3.12 (1H, m), 5.54 (2H, s), 8.14 (1H, s)

10 参考製造例 21-3

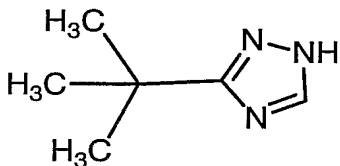
1-(クロロメチル)-3-*i*-プロピル-1*H*-1, 2, 4-トリアゾール塩酸塩



- 3-*i*-プロピル-1*H*-1, 2, 4-トリアゾール-1-イルメタノール 1.28 g をジクロロメタン 20 ml に溶解し、該溶液に塩化チオニル 2 ml を加え、室温で 8 時間攪拌した。反応混合物を減圧下濃縮した。残渣にジエチルエーテルを加えた結果、結晶が生成した。その結晶を集めることにより、1-(クロロメチル)-3-*i*-プロピル-1*H*-1, 2, 4-トリアゾール塩酸塩 1.58 g を得た。

20 参考製造例 22-1

3-*t*-ブチル-1*H*-1, 2, 4-トリアゾール

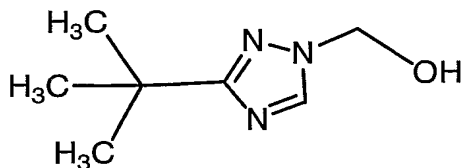


上記化合物は特開平 6-87839 号に記載の方法にて製造した。

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS, δ (ppm)): 1.45 (9H, s), 8.25 (1H, s)

## 参考製造例 22-2

3-tert-ブチル-1H-1,2,4-トリアゾール1-イルメタノール

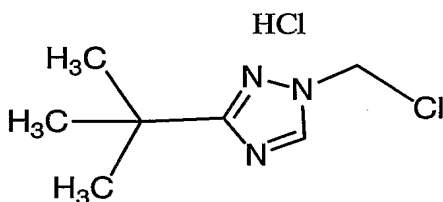


3-tert-ブチル-1H-1,2,4-トリアゾール 3.76 g、パラホルムアルデヒド 1.00 g 及びトリエチルアミン 0.3 ml の混合物を 150℃で5時間攪拌した。反応混合物を室温まで冷却後、アセトンを加えた。この混合物をろ過した。ろ液を減圧下濃縮した。残渣にヘキサンを加えた結果、結晶が生成した。その結晶を集めることにより、3-tert-ブチル-1H-トリアゾール-1-イルメタノール 1.38 g を得た。

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS, δ (ppm)): 1.37 (9H, s), 1.81 (1H, br. s), 5.55 (2H, s), 8.16 (1H, s)

## 参考製造例 22-3

3-tert-ブチル-1-(クロロメチル)-1H-1,2,4-トリアゾール塩酸塩

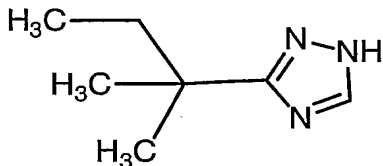


3-tert-ブチル-1H-1,2,4-トリアゾール1-イルメタノール 1.38 g と塩化チオニル 2.7 ml との混合物を加熱還流下3時間攪拌した。反応混合物を室温まで冷却した後、反応混合物を減圧下濃縮した。残渣をヘキサンから再結晶することで、3-tert-ブチル-1-(クロロメチル)-1H-1,2,4-トリアゾール塩酸塩 1.72 g を得た。

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS, δ (ppm)): 1.36 (9H, s), 5.83 (2H, s), 8.17 (1H, s)

## 参考製造例 23-1

3-(1,1-ジメチルプロピル)-1H-1,2,4-トリアゾール



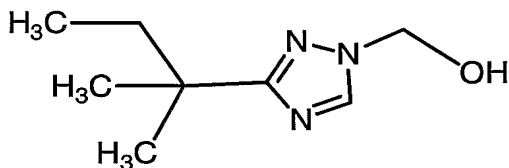
上記化合物は特開平6-87839号に記載の方法に準じて製造した。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$  (ppm)): 0.77 (3H, t), 1.40 (6H, s), 1.74 (2H, q), 7.98 (1H, s)

5

参考製造例23-2

3-(1,1-ジメチルプロピル)-1H-1,2,4-トリアゾール1-イルメタノール

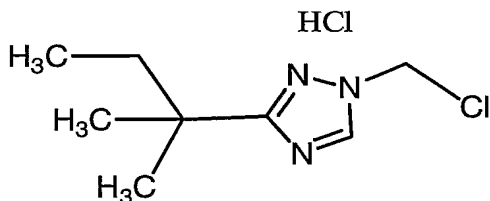


3-(1,1-ジメチルプロピル)-1H-1,2,4-トリアゾール0.86 g、パラホルムアルデヒド0.37 g及びトリエチルアミン0.63 gの混合物を150℃で5時間攪拌した。反応混合物を室温まで冷却後、反応混合物にアセトンを加えた。この混合物をろ過した。ろ液を減圧下濃縮し、3-(1,1-ジメチルプロピル)-1H-トリアゾール-1-イルメタノール1.10 gを得た。

15  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$  (ppm)): 0.73 (3H, t), 1.33 (6H, s), 1.71 (2H, q), 5.54 (2H, s), 8.16 (1H, s)

参考製造例23-3

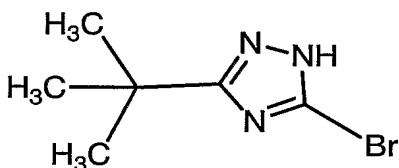
20 1-(クロロメチル)-3-(1,1-ジメチルプロピル)-1H-1,2,4-トリアゾール塩酸塩



3-(1,1-ジメチルプロピル)-1H-1,2,4-トリアゾール1-イルメタノール1.10gをジクロロメタン18mlに溶解した。該溶液に塩化チオニル1.8mlを加え、室温で8時間攪拌した。反応混合物を減圧下濃縮し、1-(クロロメチル)-3-(1,1-ジメチルプロピル)-1H-1,2,4-トリアゾール塩酸塩1.47gを得た。

#### 参考製造例24-1

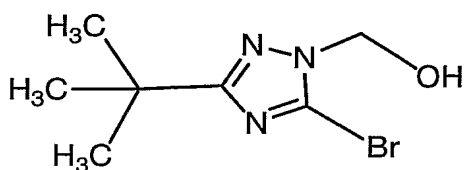
5-ブロモ-3-t-ブチル-1H-1,2,4-トリアゾール



3-t-ブチル-1H-1,2,4-トリアゾール2.51g、水35ml及び50%水酸化ナトリウム2.5mlの混合物を0℃に冷却し、ここに臭素3.5gを加えた。室温で3時間攪拌した。反応混合物を酢酸エチルで抽出し、無水硫酸ナトリウムで乾燥し、減圧下濃縮した。残渣をヘキサンから再結晶し、5-ブロモ-3-t-ブチル-1H-1,2,4-トリアゾール3.80gを得た。  
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS, δ (ppm)): 1.41 (9H, s), 11.60 (1H, br. s)

#### 参考製造例24-2

5-ブロモ-3-t-ブチル-1H-1,2,4-トリアゾール1-イルメタノール



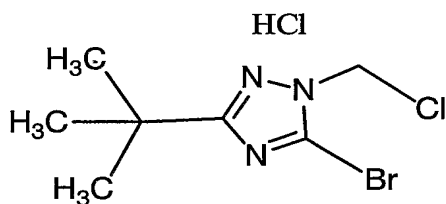
5-ブロモ-3-t-ブチル-1H-1,2,4-トリアゾール3.45g、パラホルムアルデヒド0.61g及びトリエチルアミン0.17gの混合物を1

30℃で5時間攪拌した。反応混合物を室温まで冷却後、アセトンを加えた。この混合物をろ過した。残渣にヘキサンを加え、ろ過した。ろ液を減圧下濃縮し、5-ブロモ-3-tert-ブチル-1H-1,2,4-トリアゾール1-イルメタノール2.88gを得た。

- 5  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$  (ppm)): 1.34 (9H, s), 5.55 (2H, s)

#### 参考製造例24-3

- 10 5-ブロモ-3-tert-ブチル-1-(クロロメチル)-1H-1,2,4-トリアゾール塩酸塩

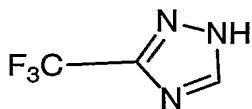


- 15 5-ブロモ-3-tert-ブチル-1H-1,2,4-トリアゾール1-イルメタノール2.88gをジクロロメタン100mlに溶解し、該溶液に塩化チオニル4.2mlを加え、室温で3時間攪拌した。反応混合物を減圧下濃縮した。残渣にクロロホルムを加え、ろ過した。ろ液を減圧下濃縮し、5-ブロモ-3-tert-ブチル-1-(クロロメチル)-1H-1,2,4-トリアゾール塩酸塩2.03gを得た。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$  (ppm)): 1.35 (9H, s), 5.79 (2H, s)

- 20 参考製造例25-1

3-(トリフルオロメチル)-1H-1,2,4-トリアゾール



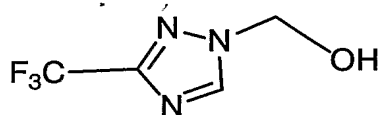
- 25 ヒドラジン-水和物4.76gをエタノール160mlに溶解し、0℃に冷却した。ここに2,2,2-トリフルオロ酢酸エチル14.21gを30分間かけて滴下し、0℃で1時間攪拌した。反応混合物にホルムアミジン酢酸塩9.89gを加え、室温で30分間攪拌した。反応混合物を減圧下濃縮した。残渣に酢酸

200 ml を加え、100℃で5時間攪拌した。室温まで冷却した反応混合物を減圧下濃縮した。残渣に飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を加え、pH 6 とした後、酢酸エチルで抽出した。有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、減圧下濃縮した。残渣をヘキサンから再結晶し、3-(トリフルオロメチル)-1H-1,2,4-  
5 トリアゾール 5.44 g を得た。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$  (ppm)): 8.45 (1H, s), 12.47 (1H, br. s)

#### 参考製造例 25-2

10 3-(トリフルオロメチル)-1H-1,2,4-トリアゾール1-イルメタノール



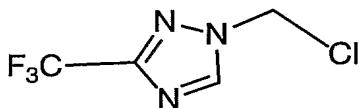
3-(トリフルオロメチル)-1H-1,2,4-トリアゾール 2.74 g、パラホルムアルデヒド 1.20 g の混合物を150℃で5時間攪拌した。反応混合物を室温まで冷却後、反応混合物にアセトンを加え、この混合物をろ過した。  
15 ろ液を減圧下濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、3-(トリフルオロメチル)-1H-1,2,4-トリアゾール1-イルメタノール 3.15 g を得た。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$  (ppm)): 4.04 (1H, t), 5.67 (2H, d), 8.37 (1H, s)

20

#### 参考製造例 25-3

1-(クロロメチル)-3-(トリフルオロメチル)-1H-1,2,4-トリアゾール



3-(トリフルオロメチル)-1H-1,2,4-トリアゾール1-イルメタ  
25 ノール 1.52 g をジクロロメタン 50 ml に溶解し、該溶液に塩化チオニル 2.7 ml を加え、室温で一晩攪拌した。反応混合物を減圧下濃縮し、1-(クロロ

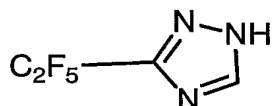
メチル) - 3 - (トリフルオロメチル) - 1H-1, 2, 4-トリアゾール1. 36 gを得た。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$  (ppm)): 5.92 (2H, s), 8.44 (1H, s)

5

#### 参考製造例 26-1

3 - (ペンタフルオロエチル) - 1H-1, 2, 4-トリアゾール



ヒドラジン-水和物 1.25 g をエタノール 45 ml に溶解し、0℃に冷却した。該溶液に、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピオン酸エチル 5.38 g を15分間かけて滴下し、0℃で1時間攪拌した。反応混合物にホルムアミジン酢酸塩 2.61 g を加え、室温で30分間攪拌した。反応混合物を減圧下濃縮した。残渣に酢酸 50 ml を加え、この混合物を100℃で5時間攪拌した。反応混合物を減圧下濃縮した。残渣に飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を加え、約 pH 6 とした後、酢酸エチルで抽出した。有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、減圧下濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、3-ペンタフルオロエチル-1H-1, 2, 4-トリアゾール 2.98 g を得た。

10

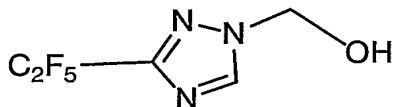
15

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$  (ppm)): 8.47 (1H, s), 12.39 (1H, br. s)

20

#### 参考製造例 26-2

3 - (ペンタフルオロエチル) - 1H-1, 2, 4-トリアゾール1-イルメタノール



25

3 - (ペンタフルオロエチル) - 1H-1, 2, 4-トリアゾール 1.45 g 及びパラホルムアルデヒド 0.46 g の混合物を150℃で5時間攪拌した。反応混合物を室温まで冷却後、アセトンを加えた。この混合物をろ過した。ろ液を濃縮した。残渣にヘキサンを加えた結果、結晶が生成した。その結晶を集めて、3 - (ペンタフルオロエチル) - 1H-1, 2, 4-トリアゾール1-イルメタ

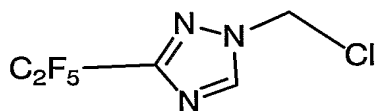


ノール 1.52 g を得た。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$  (ppm)): 5.69 (2H, s), 8.41 (1H, s)

5 参考製造例 26-3

1-(クロロメチル)-3-(ペンタフルオロエチル)-1H-1,2,4-トリアゾール



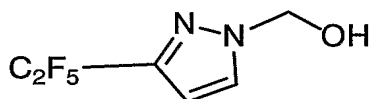
3-(ペンタフルオロエチル)-1H-1,2,4-トリアゾール 1-イルメ  
タノール 1.52 g をジクロロメタン 50 ml に溶解し、該溶液に塩化チオニル  
10 2.7 ml を加え、室温で一晩攪拌した。反応混合物を減圧下濃縮し、1-(ク  
ロロメチル)-3-(ペンタフルオロエチル)-1H-1,2,4-トリアゾール  
1.36 g を得た。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$  (ppm)): 5.93 (2H, s), 8.44 (1H, s)

15

参考製造例 27-1

3-(ペンタフルオロエチル)-1H-ピラゾール-1-イルメタノール



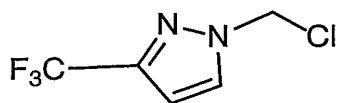
3-(ペンタフルオロエチル)-1H-ピラゾール 1.86 g、パラホルムア  
ルデヒド 0.60 g の混合物を 130℃ で 5 時間攪拌した。反応混合物を室温ま  
20 で冷却後、アセトンを加えた。この混合物をろ過した。ろ液を減圧下濃縮し、3  
-(ペンタフルオロエチル)-1H-ピラゾール-1-イルメタノール 1.98  
g を得た。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$  (ppm)): 4.54 (1H, br. s), 5.58 (2H, d), 6.60 (1H, d), 7.68 (1H, d)

25

参考製造例 27-2

1 - (クロロメチル) - 3 - (ペンタフルオロエチル) - 1H-ピラゾール

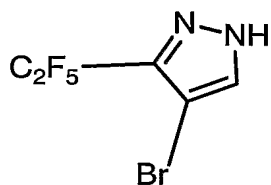


3 - (ペンタフルオロエチル) - 1H-ピラゾール-1-イルメタノール 1. 98 g をジクロロメタン 20 ml に溶解した。該溶液に塩化チオニル 1.5 ml を加え、室温で一晩攪拌した。反応混合物を減圧下濃縮し、1 - (クロロメチル) - 3 - (ペンタフルオロエチル) - 1H-ピラゾール 2.01 g を得た。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$  (ppm)): 5.89 (2H, s), 6.65 (1H, d), 7.71 (1H, d)

#### 参考製造例 28-1

10 4-ブロモ-3-(ペンタフルオロエチル)-1H-ピラゾール

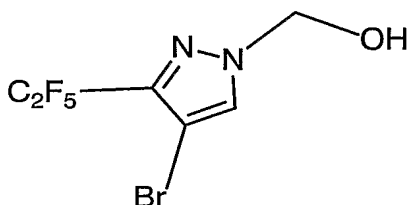


3 - (ペンタフルオロエチル) - 1H-ピラゾール 9.30 g を水 90 ml に懸濁し、この懸濁液に 50% 水酸化ナトリウム水溶液 6.0 g を加えた。該混合物を 0℃ に冷却し、該混合物に臭素 8.79 g を加え、室温で 7 時間攪拌した。反応混合物を酢酸エチルで抽出した。有機層を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、ろ過し、減圧下濃縮し、4-ブロモ-3-(ペンタフルオロエチル)-1H-ピラゾール 13.72 g を得た。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$  (ppm)): 7.71 (1H, s)

#### 参考製造例 28-2

20 4-ブロモ-3-(ペンタフルオロエチル)-1H-ピラゾール-1-イルメタノール

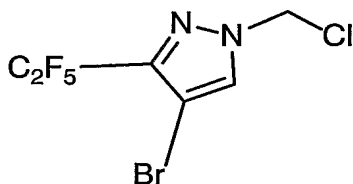


4-ブromo-3-(ペンタフルオロエチル)-1H-ピラゾール 13.72 g  
及びパラホルムアルデヒド 3.00 g の混合物を 130℃で5時間攪拌した。反  
応混合物を室温まで冷却後、アセトンを加えた。この混合物をろ過した後、ろ液  
を減圧下濃縮した。残渣にヘキサンを加えた結果、結晶が生成した。この結晶を  
5 集めて、4-ブromo-3-(ペンタフルオロエチル)-1H-ピラゾール-1-  
イルメタノール 7.69 g を得た。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$  (ppm)): 3.53 (1H, br. s), 5.  
54 (2H, s), 7.73 (1H, s)

#### 10 参考製造例 28-3

4-ブromo-1-(クロロメチル)-3-(ペンタフルオロエチル)-1H-ピ  
ラゾール



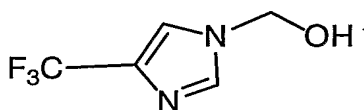
4-ブromo-3-(ペンタフルオロエチル)-1H-ピラゾール-1-イルメ  
タノール 6.49 g をジクロロメタン 60 ml に溶解した。該溶液に塩化チオニ  
ル 3.2 ml を加え、室温で一晩攪拌した。反応混合物を減圧下濃縮し、4-ブ  
romo-1-(クロロメチル)-3-(ペンタフルオロエチル)-1H-ピラゾール  
15 6.84 g を得た。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$  (ppm)): 5.82 (2H, s), 7.7  
5 (1H, s)

20

#### 参考製造例 29-1

4-(トリフルオロメチル)-1H-イミダゾール-1-イルメタノール



4-(トリフルオロメチル)-1H-イミダゾール 1.80 g、パラホルムア  
ルデヒド 0.78 g の混合物を 140℃で4時間攪拌した。反応混合物を室温ま  
25 で冷却後、アセトンを加えた。この混合物をろ過した後、ろ液を減圧下濃縮し、

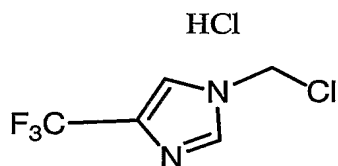
4-（トリフルオロメチル）-1H-イミダゾール-1-イルメタノール 2. 16 gを得た。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$  (ppm)): 5.39 (2H, d), 7.44 (1H, s), 7.61 (1H, s)

5

#### 参考製造例 29-2

1-（クロロメチル）-4-（トリフルオロメチル）-1H-イミダゾール塩酸塩



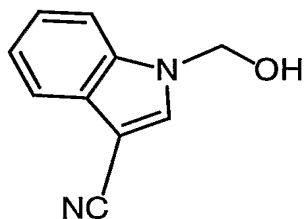
4-（トリフルオロメチル）-1H-イミダゾール-1-イルメタノール 2. 16 gをジクロロメタン 40 mlに溶解した。該溶液に塩化チオニル 1.9 mlを加え、室温で一晩攪拌した。反応混合物を減圧下濃縮し、1-（クロロメチル）-4-（トリフルオロメチル）-1H-イミダゾール塩酸塩 2.90 gを得た。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$  (ppm)): 6.12 (2H, s), 8.10 (1H, s), 8.16 (1H, s)

15

#### 参考製造例 30-1

3-シアノ-1H-インドール-1-イルメタノール



3-シアノ-1H-インドール 1.42 g、パラホルムアルデヒド 0.60 g 及びトリエチルアミン 0.1 gの混合物を 130℃で1時間攪拌した。反応混合物を室温まで冷却後、反応混合物にアセトンを加えた。この混合物をろ過した。ろ液を減圧下濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、3-シアノ-1H-インドール-1-イルメタノール 1.69 gを得た。

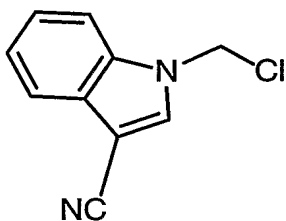
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$  (ppm)): 3.73 (1H, br. s),

20

5. 64 (2H, d)、7. 29–7. 39 (2H, m)、7. 56–7. 59 (1H, m)、7. 71–7. 75 (2H, m)

参考製造例 30–2

5 1–(クロロメチル)–3–シアノ–1H–インドール

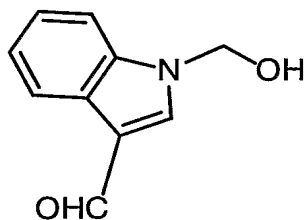


3–シアノ–1H–インドール–1–イルメタノール 1. 69 g をジクロロメタン 30 ml に溶解した。該溶液に塩化チオニル 1. 4 ml を加え、室温で 3 時間攪拌した。反応混合物を減圧下濃縮し、1–(クロロメチル)–3–シアノ–1H–インドール 1. 70 g を得た。

10  $^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ , TMS,  $\delta$  (ppm)): 6. 44 (2H, s)、7. 34–7. 48 (2H, m)、7. 64–7. 74 (1H, m)、7. 83 (1H, d)、8. 47 (1H, s)

参考製造例 31–1

15 3–ホルミル–1H–インドール–1–イルメタノール



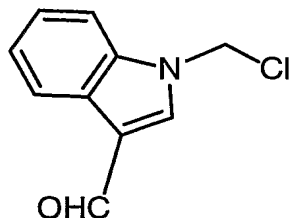
3–ホルミル–1H–インドール 5. 81 g、パラホルムアルデヒド 1. 80 g 及びトリエチルアミン 0. 40 g の混合物を 120℃ で 3 時間攪拌した。反応混合物を室温まで冷却後、反応混合物にアセトンを加えた。この混合物をろ過した後、ろ液を減圧下濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、3–ホルミル–1H–インドール–1–イルメタノール 3. 08 g を得た。

20  $^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ , TMS,  $\delta$  (ppm)): 5. 61 (2H, d)、6. 78 (1H, t)、7. 21–7. 34 (2H, m)、7. 49 (1H, d)、8.

0.8 (1H, d), 8.34 (1H, s), 9.94 (1H, s)

参考製造例 3 1-2

1-(クロロメチル)-3-ホルミル-1H-インドール



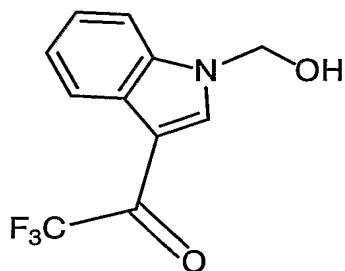
- 5 3-ホルミル-1H-インドール-1-イルメタノール 3.08 g をジクロロメタン 60 ml に溶解した。該溶液に塩化チオニル 2.5 ml を加え、室温で 3 時間攪拌した。反応混合物を減圧下濃縮し、1-(クロロメチル)-3-ホルミル-1H-インドール 3.02 g を得た。

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS, δ (ppm)): 5.99 (2H, s), 7.35-7.52 (3H, m), 7.81 (1H, s), 7.83 (1H, d), 8.32 (1H, d), 10.05 (1H, s)

10

参考製造例 3 2-1

3-(トリフルオロアセチル)-1H-インドール-1-イルメタノール

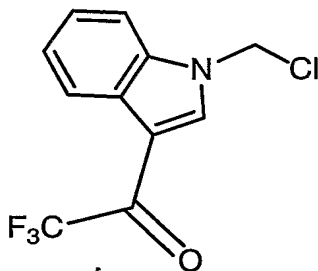


- 15 3-(トリフルオロアセチル)-1H-インドール 4.80 g、パラホルムアルデヒド 1.35 g 及びトリエチルアミン 0.10 g の混合物を 130℃ で 2 時間攪拌した。反応混合物を室温まで冷却後、反応混合物にアセトンを加えた。この混合物をろ過した後、ろ液を減圧下濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付した後、残渣にヘキサンを加えた結果、結晶が生成した。この
- 20 結晶を集めて、3-(トリフルオロアセチル)-1H-インドール-1-イルメタノール 5.36 g を得た。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{DMSO}-d_6$ , TMS,  $\delta$  (ppm)): 5.71 (2H, d), 6.92 (1H, t), 7.36–7.43 (2H, m), 7.76 (1H, d), 8.19 (1H, d), 8.31 (1H, s)

5 参考製造例 32-2

1-(クロロメチル)-3-(トリフルオロアセチル)-1H-インドール



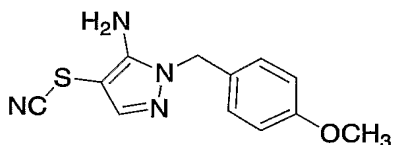
3-(トリフルオロアセチル)-1H-インドール-1-イルメタノール 5.36 g をジクロロメタン 60 ml に溶解した。該溶液に塩化チオニル 2.5 ml を加え、室温で 3 時間攪拌した。反応混合物を減圧下濃縮し、残渣をヘキサン-クロロホルムから結晶化し、1-(クロロメチル)-3-(トリフルオロアセチル)-1H-インドール 3.79 g を得た。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$  (ppm)): 6.00 (2H, s), 7.30–7.57 (3H, m), 8.05 (1H, s), 8.39–8.41 (1H, m)

15

参考製造例 33-1

2-(4-メトキシベンジル)-4-チオシアナト-2H-ピラゾール-3-イルアミン



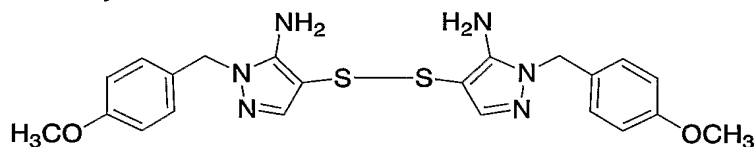
カリウムチオシアネート 3.89 g をメタノール 40 ml に懸濁させた。この懸濁液に、窒素雰囲気下  $-78^\circ\text{C}$  に冷却した。ここにメタノール 40 ml に溶解した臭素 1.76 g を 30 分かけて滴下し、30 分間攪拌した。次いで、メタノール 10 ml に溶解した 2-(4-メトキシベンジル)-2H-ピラゾール-3-イルアミン 2.03 g を 10 分間かけて滴下し、 $-78^\circ\text{C}$  で 1 時間、室温で 8 時

間攪拌した。反応混合物を減圧下濃縮した。残渣に水を加え、酢酸エチルで抽出した。有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、2-(4-メトキシベンジル)-4-チオシアナト-2H-ピラゾール-3-イルアミン1.54 gを得た。

- 5  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{DMSO}-d_6$ , TMS,  $\delta$  (ppm)): 3.72 (3H, s), 5.07 (2H, s), 6.37 (2H, b. s.), 6.87 (2H, d), 7.14 (2H, d), 7.42 (1H, s)

### 参考製造例 33-2

- 10 4-[[5-アミノ-1-(4-メトキシベンジル)-1H-ピラゾール-4-イル]ジチオ]-1-(4-メトキシベンジル)-1H-ピラゾール-5-アミン

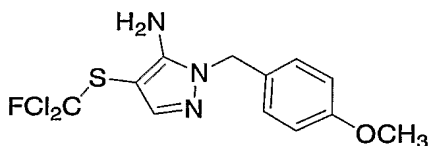


- 2-(4-メトキシベンジル)-4-チオシアナト-2H-ピラゾール-3-イルアミン1.42 gを10%水酸化ナトリウム水溶液20 mlに加え、該混合物を2時間加熱還流した。反応混合物を室温まで冷却した結果、結晶が生成した。この結晶をろ過により集めた。その結晶を水30 mlで3回洗浄した。その結晶を減圧下乾燥し、4-[[5-アミノ-1-(4-メトキシベンジル)-1H-ピラゾール-4-イル]ジチオ]-1-(4-メトキシベンジル)-1H-ピラゾール-5-アミン1.27 gを得た。

- 20  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{DMSO}-d_6$ , TMS,  $\delta$  (ppm)): 3.71 (6H, s), 5.07 (4H, s), 5.73 (4H, b. s.), 6.83 (4H, d), 6.98 (2H, s), 7.07 (4H, d)

### 参考製造例 33-3

- 25 4-[[ジクロロフルオロメチル]チオ]-1-(4-メトキシベンジル)-1H-ピラゾール-5-アミン



4-[[5-アミノ-1-(4-メトキシベンジル)-1H-ピラゾール-4-イル]

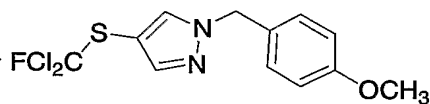


ル]ジチオ}-1-(4-メトキシベンジル)-1H-ピラゾール-5-アミン1.58 gをN, N-ジメチルホルムアミド20 ml溶解した。この溶液に氷冷下で水20 ml、炭酸水素ナトリウム1.42 g及びヒドロサルファイトナトリウム2.93 gを加えた。この混合物にトリクロロフルオロメタン5.28 gを加え、室温で15時間攪拌した。反応混合物に水を加え、酢酸エチルで抽出した。有機層を水で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥し、ろ過した。ろ液を減圧下濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、4-{[ジクロロフルオロメチル]チオ}-1-(4-メトキシベンジル)-1H-ピラゾール-5-アミン1.04 gを得た。

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS, δ (ppm)): 3.79 (3H, s), 3.99 (2H, b. s.), 5.16 (2H, s), 6.86 (2H, d), 7.11 (2H, d), 7.52 (1H, s)

#### 参考製造例 33-4

4-{[ジクロロフルオロメチル]チオ}-1-(4-メトキシベンジル)-1H-ピラゾール

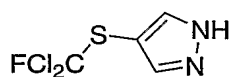


4-{[ジクロロフルオロメチル]チオ}-1-(4-メトキシベンジル)-1H-ピラゾール1.04 gをテトラヒドロフラン20 ml溶解した。該溶液に、亜硝酸 t-ブチル1.55 gを加え、3時間加熱還流した。反応混合物を室温まで冷却後、反応混合物に水を加え、ジエチルエーテルで抽出した。有機層を水洗、硫酸ナトリウムで乾燥し、ろ過した。ろ液を減圧下濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、4-{[ジクロロフルオロメチル]チオ}-1-(4-メトキシベンジル)-1H-ピラゾール0.94 gを得た。

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS, δ (ppm)): 3.81 (3H, s), 5.27 (2H, s), 6.89 (2H, d), 7.19 (2H, d), 7.60 (1H, s), 7.72 (1H, s)

#### 参考製造例 33-5

4-{[ジクロロフルオロメチル]チオ}-1H-ピラゾール



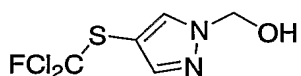
4-[[ジクロロフルオロメチル]チオ}-1-(4-メトキシベンジル)-1H-ピラゾール 1.04 g をトリフルオロ酢酸 6 ml に溶解し、65℃で3時間攪拌した。反応混合物を室温まで冷却後、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液に加えた。

- 5 該混合物を酢酸エチルで抽出した。有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、ろ過した。ろ液を減圧下濃縮し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、4-[[ジクロロフルオロメチル]チオ}-1H-ピラゾール 0.19 g を得た。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$  (ppm)): 7.88 (2H, s)

#### 10 参考製造例 33-6

4-[[ジクロロフルオロメチル]チオ}-1H-ピラゾール-1-イルメタノール

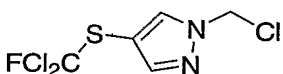


4-[[ジクロロフルオロメチル]チオ}-1H-ピラゾール 0.19 g をテトラヒドロフラン 5 ml に溶解した。該溶液に36%ホルムアルデヒド水溶液 5 ml  
15 及び10%テトラブチルアンモニウムヒドロキシド水溶液 0.1 ml を加え、室温で4時間攪拌した。反応混合物に水を加え、MTBEで抽出した。有機層を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ過した。ろ液を減圧下濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、4-[[ジクロロフルオロメチル]チオ}-1H-ピラゾール-1-イルメタノール 0.22 g を得た。

- 20  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$  (ppm)): 5.57 (2H, s), 7.77 (1H, s), 7.90 (1H, s)

#### 参考製造例 33-7

1-(クロロメチル)-4-[[ジクロロフルオロメチル]チオ}-1H-ピラゾール



25

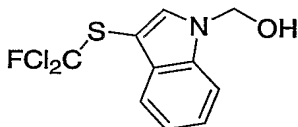
4-[[ジクロロフルオロメチル]チオ}-1H-ピラゾール-1-イルメタノール 0.22 g をクロロホルム 10 ml に溶解した。該溶液に塩化チオニル 0.3 ml を加え、4時間加熱還流した。反応混合物を減圧下濃縮し、1-(クロロメチル)-4-[[ジクロロ(フルオロ)メチル]チオ}-1H-ピラゾール 0.21 g を

得た。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$  (ppm)): 5.88 (2H, s), 7.79 (1H, s), 7.92 (1H, s)

5 参考製造例 34-1

3-[[ジクロロフルオロメチル]チオ}-1H-インドール-1-イルメタノール

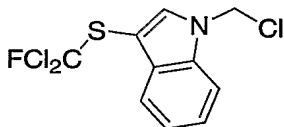


3-[[ジクロロフルオロメチル]チオ}-1H-インドール 0.50 g をテトラ  
ヒドロフラン 10 ml に溶解した。この溶液に 36%ホルムアルデヒド水溶液 1  
10 0 ml 及び 10%テトラブチルアンモニウムヒドロキシド水溶液 0.4 ml を加  
え、室温で 30 分間攪拌した。反応混合物に水を加え、MTBE で抽出した。有  
機層を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ過した。ろ液を減圧  
下濃縮し、3-[[ジクロロフルオロメチル]チオ}-1H-インドール-1-イル  
メタノール 0.54 g を得た。

15  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{DMSO}-d_6$ , TMS,  $\delta$  (ppm)): 5.61 (2H, d), 6.73 (1H, t), 7.23-7.33 (2H, m), 7.66-7.70 (2H, m), 8.04 (1H, s)

参考製造例 34-2

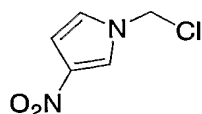
20 1-(クロロメチル)-3-[[ジクロロフルオロメチル]チオ}-1H-インドール



3-[[ジクロロフルオロメチル]チオ}-1H-インドール-1-イルメタノール  
0.54 g をクロロホルム 10 ml に溶解し、塩化チオニル 0.3 ml を加え、  
4 時間加熱還流した。反応混合物を減圧下濃縮し、1-(クロロメチル)-3-[[ジ  
25 クロロフルオロメチル]チオ}-1H-インドール 0.61 g を得た。

参考製造例 35

1-クロロメチル-3-ニトロ-1H-ピロール



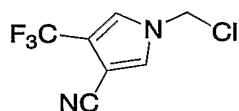
3-ニトロ-1H-ピロール 840 mg、テトラヒドロフラン 15 ml 及び 36%ホルムアルデヒド 15 ml を混合した。この混合物に室温で 10%テトラブチルアンモニウムヒドロキシド水溶液 0.5 ml を加え、室温で 30 分間攪拌した。反応混合物を、氷水に注加し、酢酸エチルで抽出した。有機層を飽和食塩水にて洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、ろ過した。ろ液を減圧下濃縮し、1-ヒドロキシメチル-3-ニトロ-1H-ピロールを得た。

得られた 1-ヒドロキシメチル-3-ニトロ-1H-ピロールを、クロロホルム 3 ml に溶解し、塩化チオニル 3 ml を加え室温で 1 時間攪拌した。反応混合物を 0℃に冷却後、氷水に注加した。この混合物を酢酸エチルで抽出した。有機層を飽和重曹水にて洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、ろ過した。ろ液を減圧下濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、1-クロロメチル-3-ニトロ-1H-ピロール 620 mg を得た。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ 、TMS、 $\delta$  (ppm)): 5.63 (2H, s)、6.77-6.78 (2H, m)、7.68-7.69 (1H, m)

### 参考製造例 36

1-クロロメチル-3-シアノ-4-トリフルオロメチル-1H-ピロール



3-シアノ-4-トリフルオロメチル-1H-ピロール 585 mg、テトラヒドロフラン 10 ml、及び 36%ホルムアルデヒド 10 ml を混合した。この混合物に室温にて 10%テトラブチルアンモニウムヒドロキシド水溶液 0.1 ml を加え、室温で 30 分間攪拌した。反応混合物を、氷水に注加し、酢酸エチルで抽出した。有機層を飽和食塩水にて洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、ろ過した。ろ液を減圧下濃縮し、1-ヒドロキシメチル-3-シアノ-4-トリフルオロメチル-1H-ピロールを得た。

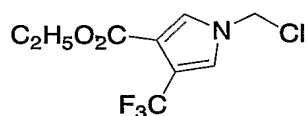
得られた 1-ヒドロキシメチル-3-シアノ-4-トリフルオロメチル-1H-ピロールを、クロロホルム 3 ml に溶解し、塩化チオニル 3 ml を加え室温で

1時間攪拌した。反応混合物を0℃に冷却後、氷水に注加した。この混合物を酢酸エチルで抽出した。有機層を飽和重曹水にて洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、ろ過した。ろ液を減圧下濃縮し、1-クロロメチル-3-シアノ-4-トリフルオロメチル-1H-ピロール800mgを得た。

5  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ 、TMS、 $\delta$  (ppm)): 5.62 (2H, s)、7.21 (1H, d)、7.39 (1H, d)

### 参考製造例37

10 1-クロロメチル-4-トリフルオロメチル-3-エトキシカルボニル-1H-ピロール



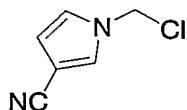
4-トリフルオロメチル-3-エトキシカルボニル-1H-ピロール207mg、テトラヒドロフラン5ml及び36%ホルムアルデヒド5mlを混合した。この混合物に室温にて10%テトラブチルアンモニウムヒドロキシド水溶液0.2mlを加え、室温で10分間攪拌した。反応混合物を、氷水に注加し、酢酸エチルで抽出した。有機層を飽和食塩水にて洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、ろ過した。ろ液を減圧下濃縮し、1-ヒドロキシメチル-4-トリフルオロメチル-3-エトキシカルボニル-1H-ピロールの粗生成物を得た。

20 得られた1-ヒドロキシメチル-4-トリフルオロメチル-3-エトキシカルボニル-1H-ピロールを、クロロホルム3mlに溶解し、塩化チオニル4mlを加え30分間加熱還流した。反応混合物を0℃に冷却後、氷水に注加した。この混合物を酢酸エチルで抽出した。有機層を飽和重曹水にて洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、ろ過した。ろ液を減圧下濃縮し、1-クロロメチル-4-トリフルオロメチル-3-エトキシカルボニル-1H-ピロール225mgを得た。

25  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ 、TMS、 $\delta$  (ppm)): 1.35 (3H, t)、4.31 (2H, q)、5.64 (2H, s)、7.17 (1H, d)、7.51 (1H, d)

30 参考製造例38

## 1-クロロメチル-3-シアノ-1H-ピロール



3-シアノ-1H-ピロール 670 mg、テトラヒドロフラン 10 ml、及び  
36%ホルムアルデヒド 10 ml を混合した。この混合物に室温にて 10% テ  
5 ラブチルアンモニウムヒドロキシド水溶液 0.1 ml を加え、室温で 30 分間攪  
拌した。反応混合物を、氷水に注加し、酢酸エチルで抽出した。有機層を飽和食  
塩水にて洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、ろ過した。ろ液を減圧下濃縮  
し、1-ヒドロキシメチル-3-シアノ-1H-ピロールを得た。

得られた 1-ヒドロキシメチル-3-シアノ-1H-ピロールを、クロロホル  
ム 3 ml に溶解し、塩化チオニル 2 ml を加え室温で 1 時間攪拌した。反応混  
10 合物を 0℃ に冷却後、氷水に注加し酢酸エチルで抽出した。有機層を飽和重曹水に  
て洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、ろ過した。ろ液を減圧下濃縮後、シ  
リカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、1-クロロメチル-3-シアノ-1  
H-ピロール 290 mg を得た。

15  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ 、TMS、 $\delta$  (ppm)): 5.66 (2H, s)、6.4  
6-6.47 (1H, m)、6.84 (1H, d)、7.32-7.33 (1H,  
m)

次に製剤例を示す。なお、部は重量部を表す。また、本発明化合物は前記の化  
20 合物番号で表す。

## 製剤例 1

本発明化合物 (1) ~ (48) 9 部を、キシレン 37.5 部およびジメチルホル  
ムアミド 37.5 部に溶解した。この混合物にポリオキシエチレンスチリルフ  
ェニルエーテル 10 部およびドデシルベンゼンスルホン酸カルシウム 6 部を加え、  
25 よく攪拌混合して乳剤を得る。

## 製剤例 2

本発明化合物 (1) ~ (48) 40 部にソルボール 5060 (東邦化学登録  
商標名) 5 部を加え、よく混合して、カープレックス #80 (塩野義製薬登録商  
30 標名、合成含水酸化ケイ素微粉末) 32 部、300 メッシュ珪藻土 23 部を加え、

ジュースミキサーで混合して、水和剤を得る。

### 製剤例 3

5 本発明化合物 (1) ~ (48) 3 部、合成含水酸化珪素微粉末 5 部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 5 部、ベントナイト 30 部およびクレイ 57 部を加え、よく攪拌混合し、ついでこれらの混合物に適当量の水を加え、さらに攪拌し、増粒機で製粒し、通風乾燥して粒剤を得る。

### 製剤例 4

10 本発明化合物 (1) ~ (48) 4.5 部、合成含水酸化珪素微粉末 1 部、凝集剤としてドリレス B (三共社製) 1 部、クレイ 7 部を乳鉢でよく混合した後にジュースミキサーで攪拌混合する。得られた混合物にカットクレイ 86.5 部を加えて、充分攪拌混合し、粉剤を得る。

### 15 製剤例 5

本発明化合物 (1) ~ (48) 10 部、ポリオキシエチレンアルキルエーテルサルフェートアンモニウム塩 50 部を含むホワイトカーボン 35 部及び水 55 部を

混合し、湿式粉碎法で微粉碎することにより、製剤を得る。

20

### 製剤例 6

本発明化合物 (1) ~ (48) 0.5 部をジクロロメタン 10 部に溶解し、これをアイソパー M (イソパラフィン: エクソン化学登録商標名) 89.5 部に混合して油剤を得る。

25

### 製剤例 7

30 本発明化合物 (1) ~ (48) 0.1 部、及びネオチオゾール (中央化成株式会社) 49.9 部をエアゾール缶に入れ、この缶にエアゾールバルブを装着した。次いで、25 部のジメチルエーテル及び 25 部の LPG を充填し、振とうを加え、アクチュエータを装着することにより油性エアゾールを得る。

### 製剤例 8

本発明化合物（１）～（４８） ０．６部、ＢＨＴ ０．０１部、キシレン５部、脱臭灯油３．３９部および乳化剤〔アトモス３００（アトモスケミカル社登録商標名）〕１部を混合し溶解した。得られた溶液と蒸留水５０部とをエアゾール容器に充填し、バルブ部分を取り付け、該バルブを通じて噴射剤（ＬＰＧ）４０部を加圧充填して、水性エアゾールを得る。

次に、本発明化合物が有害生物防除組成物の有効成分として有効であることを試験例により示す。なお、本発明化合物は前記の化合物番号で表す。

#### 10 試験例 1

製剤例 5 により得られた本発明化合物（２）、（３）、（４）、（５）、（６）、（７）、（８）、（９）、（１１）、（１２）、（１３）、（１４）、（１５）、（１６）、（１８）、（２０）、（２１）、（２２）、（２６）、（２８）、（２９）、（３０）、（３１）、（３２）、（３３）、（３４）、（３５）、（３６）、（３７）、（３８）、（３９）、（４５）及び（４８）の製剤をそれぞれ有効成分濃度が５００ｐｐｍとなるように希釈し、試験用薬液を調製した。

一方、ポリエチレンカップに培土ボンソル２号（住友化学工業（株）製）５０ｇを入れてイネ種子を１０～１５粒播種した。第２本葉が展開するまでイネを生育させた後、高さを５ｃｍに切り揃えた。このイネに対し、上記のように調製した試験用薬液を２０ｍｌ／カップの割合で散布した。イネに散布処理された薬液が乾燥した後、供試虫逃亡防止のためのプラスチックカップに入れ、トビイロウンカ（*Nilaparvata lugens*）の初齢幼虫を３０頭放して蓋をした。その後、該プラスチックを温室内（２５℃）に静置した。トビイロウンカの幼虫を放してから６日後に当該イネに寄生するトビイロウンカの数进行调查した。

25 その結果、本発明化合物

（２）、（３）、（４）、（５）、（６）、（７）、（８）、（９）、（１１）、（１２）、（１３）、（１４）、（１５）、（１６）、（１８）、（２０）、（２１）、（２２）、（２６）、（２８）、（２９）、（３０）、（３１）、（３２）、（３３）、（３４）、（３５）、（３６）、（３７）、（３８）、（３９）、（４５）及び（４８）の処理において、寄生する虫数は３頭以下であった。

#### 試験例 2



製剤例 5 により得られた本発明化合物

(2)、(4)、(6)、(8)、(9)、(11)、(12)、(13)、(15)、(18)、(21)、(22)、(28)、(29)、(30)、(31)、(32)、(33)、(34)、(35)、(36)、(37)、(38)、(44)、(46) 及び (47) の製剤をそれぞれ有効成分濃度が 500 ppm となるように水で希釈し、試験用薬液を調製した。

一方、ポリエチレンカップにキュウリを植え、第 1 本葉が展開するまで生育させ、そこにワタアブラムシ (*Aphis gossypii*) 約 20 頭を寄生させた。1 日後、そのキュウリに上記の試験用薬液を 20 ml / カップの割合で散布した。散布 6 日後にワタアブラムシの数を調査した。

その結果、本発明化合物 (2)、(4)、(6)、(8)、(9)、(11)、(12)、(13)、(15)、(18)、(21)、(22)、(28)、(29)、(30)、(31)、(32)、(33)、(34)、(35)、(36)、(37)、(38)、(44)、(46) 及び (47) の処理においては各々処理 6 日後に寄生する虫数は 3 頭以下であった。

### 試験例 3

製剤例 5 により得られた本発明化合物

(2)、(3)、(4)、(6)、(7)、(8)、(11)、(12)、(13)、(15)、(16)、(19)、(20)、(21)、(22)、(28)、(29)、(30)、(31)、(32)、(33)、(34)、(36)、(37)、(38) 及び (39) の製剤をそれぞれ有効成分濃度が 500 ppm となるように水で希釈し、試験用薬液を調製した。

直径 5.5 cm のポリエチレンカップの底に同じ直径の濾紙を敷き、上記試験用薬液 0.7 ml を濾紙上に滴下し、その上に餌としてショ糖 30 mg を均一に入れた。該ポリエチレンカップ内にイエバエ (*Musca domestica*) 雌成虫 10 頭を放ち、蓋をした。24 時間後にイエバエの生死を調査し死虫率を求めた。その結果、本発明化合物 (2)、(3)、(4)、(6)、(7)、(8)、(11)、(12)、(13)、(15)、(16)、(19)、(20)、(21)、(22)、(28)、(29)、(30)、(31)、(32)、(33)、(34)、(36)、(37)、(38) 及び (39) の処理においては死虫率 90% 以上を示した。

### 試験例 4

製剤例 5 により得られた本発明化合物

(2)、(3)、(4)、(6)、(7)、(8)、(9)、(11)、(12)、(13)、(15)、

(16)、(18)、(19)、(20)、(21)、(22)、(27)、(28)、(29)、(30)、(31)、(32)、(33)、(34)、(35)、(36)、(37)、(38)、(43) 及び (43) の製剤をそれぞれ有効成分濃度が500ppmとなるように水で希釈し、試験用薬液を調製した。

- 5 直径5.5cmのポリエチレンカップの底に同じ直径の濾紙を敷き、上記試験用薬液0.7mlを濾紙上に滴下し、その上に餌としてショ糖30mgを均一に入れた。該ポリエチレンカップ内にチャバネゴキブリ (*Blattella germanica*) 雄成虫2頭を放ち、蓋をした。6日後にチャバネゴキブリの生死を調査し死虫率を求めた。

- 10 その結果、本発明化合物 (2)、(3)、(4)、(6)、(7)、(8)、(9)、(11)、(12)、(13)、(15)、(16)、(18)、(19)、(20)、(21)、(22)、(27)、(28)、(29)、(30)、(31)、(32)、(33)、(34)、(35)、(36)、(37)、(38)、(43) 及び (43) の処理においては死虫率100%を示した。

15

#### 試験例5

製剤例5により得られた本発明化合物

- (1)、(2)、(3)、(4)、(5)、(6)、(7)、(8)、(9)、(10)、(11)、(12)、(13)、(14)、(15)、(16)、(17)、(18)、(19)、(20)、(21)、(22)、(23)、(25)、(27)、(28)、(29)、(50)、(31)、(32)、(33)、(34)、(35)、(36)、(37)、(38)、(39)、(41)、(44)、(45)、(46)、(47) 及び (48) の製剤を有効成分濃度が500ppmとなるように水で希釈し、試験用薬液を調製した。

- 25 上記試験用薬液0.7mlをイオン交換水100mlに加えた (有効成分濃度3.5ppm)。該液中にアカイエカ (*Culex pipiens pallens*) 終令幼虫20頭を放ち、1日後にその生死を調査し死虫率を求めた。

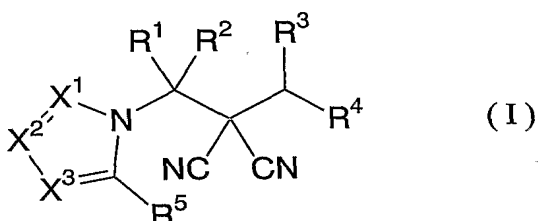
- 30 その結果、本発明化合物 (1)、(2)、(3)、(4)、(5)、(6)、(7)、(8)、(9)、(10)、(11)、(12)、(13)、(14)、(15)、(16)、(17)、(18)、(19)、(20)、(21)、(22)、(23)、(25)、(27)、(28)、(29)、(50)、(31)、(32)、(33)、(34)、(35)、(36)、(37)、(38)、(39)、(41)、(44)、(45)、(46)、(47) 及び (48) の処理においては死虫率95%以上を示した。

#### 産業上の利用可能性

本発明化合物は優れた有害生物防除効力を有し、有害生物防除剤の有効成分として有用である。

## 請求の範囲

1. 式 (I)



[式中、

5  $R^1$  は少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC1-C5アルキル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC2-C5アルケニル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC2-C5アルキニル基又は水素原子を表し、

10  $R^2$  は少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC1-C5アルキル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC1-C5アルコキシ基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC2-C5アルケニル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC2-C5アルキニル基、シアノ基又は水素原子を表し、

15  $R^3$  及び $R^4$  は各々、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC1-C5アルキル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC2-C5アルケニル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC2-C5アルキニル基、少なくとも1個のハロゲン原子又は少なくとも1個のC1-C3アルキル基で置換されていてもよいC3-C5シクロアルキル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC4-C5シクロアルケニル基若しくは水素原子を表すか、

20 或いは $R^3$  と $R^4$  とが互いに末端で結合して少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC2-C6アルカンジイル基、若しくは、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC4-C6アルケンジイル基を表し、

$X^1$ 、 $X^2$  及び $X^3$  は各々、窒素原子又はCR<sup>6</sup>を表す。

25  $R^5$  及び $R^6$  は各々、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシル基、メルカプト基、ホルミル基、SF<sub>5</sub>基、カルボキシル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC1-C5アルキル基、少なくとも1個のハロゲン

- 原子で置換されていてもよいC 2 - C 5 アルケニル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 2 - C 5 アルキニル基、少なくとも1個のハロゲン原子又は少なくとも1個のC 1 - C 3 アルキル基で置換されていてもよいC 3 - C 6 シクロアルキル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 1 - C 5 アルコキシ基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 3 - C 6 アルケニルオキシ基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 3 - C 6 アルキニルオキシ基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 1 - C 5 アルキルチオ基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 3 - C 5 アルケニルチオ基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 3 - C 5 アルキニルチオ基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 1 - C 5 アルキルスルフィニル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 1 - C 5 アルキルスルホニル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 2 - C 6 アルキルカルボニル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 2 - C 5 アルコキシカルボニル基、 $\text{NR}^{10}\text{R}^{11}$  で示される基、 $\text{C}(=\text{X}^5)\text{NR}^{12}\text{R}^{13}$  で示される基、 $(\text{CH}_2)_n\text{Q}$  で示される基、 $\text{C}(=\text{NOR}^{17})\text{R}^{18}$  で示される基又は水素原子を表す。
- なお、1つの $\text{R}^5$  及び $\text{R}^6$ 、或いは2つの $\text{R}^6$  の各々が結合する2個の原子が隣接する場合には、隣接した該2個の原子に結合する $\text{R}^5$  と $\text{R}^6$  とが、又は隣接した該2個の原子に結合する2個の $\text{R}^6$  が互いに末端で結合して、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 2 - C 6 アルカンジイル基又はC 4 - C 6 アルケンジイル基を表していてもよい。この場合、該アルカンジイル基及び該アルケンジイル基を形成する少なくとも1つのメチレン基は、酸素原子、硫黄原子若しくは $\text{NR}^7$  で置き換えられえていてもよい。
- $\text{R}^7$  は少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 1 - C 5 アルキル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 3 - C 5 アルケニル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 3 - C 5 アルキニル基、少なくとも1個のハロゲン原子又は少なくとも1個のC 1 - C 3 アルキル基で置換されていてもよいC 3 - C 6 シクロアルキル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 2 - C 6 アルキルカルボニル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 2 - C 5 アルコキシカルボニル基又は水素原子を表す。

$R^{10}$  及び  $R^{11}$  は各々、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 1-C 5アルキル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 3-C 5アルケニル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 3-C 5アルキニル基、少なくとも1個のハロゲン原子又は少なくとも1個のC 1-C 3アルキル基で置換されていてもよいC 3-C 6シクロアルキル基、(少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 1-C 5アルコキシ) C 1-C 3アルキル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 1-C 5アルキルスルフィニル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 1-C 5アルキルスルホニル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 2-C 6アルキルカルボニル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 2-C 5アルコキシカルボニル基又は水素原子を表し、

$R^{12}$  及び  $R^{13}$  は各々、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 1-C 5アルキル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 3-C 5アルケニル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 3-C 5アルキニル基、少なくとも1個のハロゲン原子又は少なくとも1個のC 1-C 3アルキル基で置換されていてもよいC 3-C 6シクロアルキル基、(C H<sub>2</sub>)<sub>Q</sub>で示される基若しくは水素原子を表すか、

又は  $R^{12}$  と  $R^{13}$  とが互いに末端で結合して、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 2-C 6アルカンジイル基、若しくは、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 4-C 6アルケンジイル基を表し、

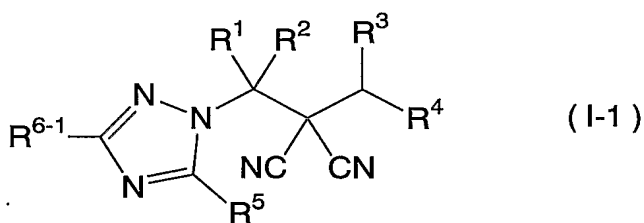
$R^{17}$  及び  $R^{18}$  は各々、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 1-C 5アルキル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 3-C 5アルケニル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 3-C 5アルキニル基、少なくとも1個のハロゲン原子又は少なくとも1個のC 1-C 3アルキル基で置換されていてもよいC 3-C 6シクロアルキル基、(C H<sub>2</sub>)<sub>Q</sub>で示される基又は水素原子を表し、

Qは1個以上の  $R^{14}$  で置換されていてもよいアリール基を表し、

$R^{14}$  は各々、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 1-C 5アルキル基、少なくとも1個のハロゲン原子又は少なくとも1個のC 1-C 3アルキル基で置換されていてもよいC 3-C 6シクロアルキル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 1-C 5アルコキシ基、少なくとも1

- 個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 1－C 5アルキルチオ基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 3－C 5アルケニルチオ基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 3－C 5アルキニルチオ基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 1－C 5アルキル
- 5 スルフィニル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 1－C 5アルキルスルホニル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 2－C 6アルキルカルボニル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 2－C 5アルコキシカルボニル基又はハロゲン原子を表し、
- mは0から5のいずれかの整数を表し、
- 10  $X^5$  は酸素原子又は硫黄原子を表す。]
- で示されるマロノニトリル化合物。

## 2. 式 (I-1)

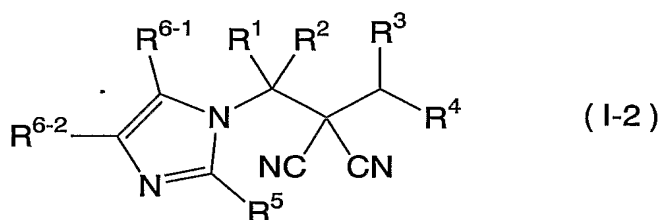


- 15 [式中、
- $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  及び $R^4$  は請求項1と同じ意味を表し、
- $R^5$  及び $R^{6-1}$  は各々、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基、メルカプト基、ホルミル基、 $SF_5$  基、カルボキシ基、少なくとも1個のハロ
- 20 ゲン原子で置換されていてもよいC 1－C 5アルキル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 2－C 5アルケニル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 2－C 5アルキニル基、少なくとも1個のハロゲン原子又は少なくとも1個のC 1－C 3アルキル基で置換されていてもよいC 3－C 6シクロアルキル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されて
- 25 いてもよいC 1－C 5アルコキシ基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 3－C 6アルケニルオキシ基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 3－C 6アルキニルオキシ基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 1－C 5アルキルチオ基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 3－C 5アルケニルチオ基、少なくとも1個

のハロゲン原子で置換されていてもよいC 3 - C 5 アルキニルチオ基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 1 - C 5 アルキルスルフィニル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 1 - C 5 アルキルスルホニル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 2 - C 6 アルキルカルボニル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 2 - C 5 アルコキシカルボニル基、フェニル基又は水素原子を表す。]

で示される請求項1記載のマロノニトリル化合物。

### 3. 式 (I - 2)



[式中、

R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> 及び R<sup>4</sup> は請求項1と同じ意味を表し、

R<sup>5</sup>、R<sup>6-1</sup> 及び R<sup>6-2</sup> は各々、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシル基、メルカプト基、ホルミル基、S F<sub>5</sub> 基、カルボキシ基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 1 - C 5 アルキル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 2 - C 5 アルケニル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 2 - C 5 アルキニル基、少なくとも1個のハロゲン原子又は少なくとも1個のC 1 - C 3 アルキル基で置換されていてもよいC 3 - C 6 シクロアルキル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 1 - C 5 アルコキシ基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 3 - C 6 アルケニルオキシ基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 3 - C 6 アルキニルオキシ基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 1 - C 5 アルキルチオ基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 3 - C 5 アルケニルチオ基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 1 - C 5 アルキルスルフィニル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC 1 - C 5 アルキルスルホニル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよい

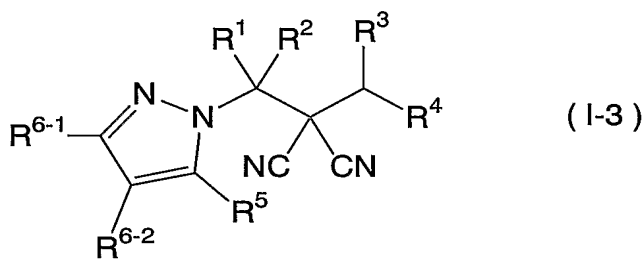


C 2 - C 6 アルキルカルボニル基、少なくとも 1 個のハロゲン原子で置換されていてもよい C 2 - C 5 アルコキシカルボニル基、フェニル基又は水素原子を表す。]

で示される請求項 1 記載のマロノニトリル化合物。

5

4. 式 (I - 3)



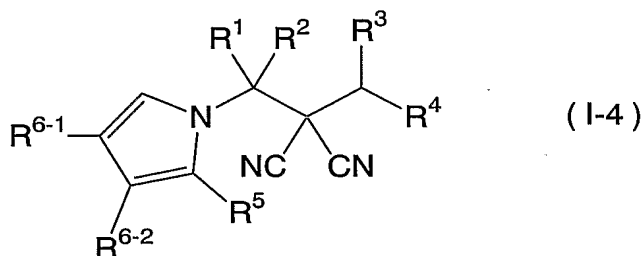
[式中、

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  及び  $R^4$  は請求項 1 と同じ意味を表し、

- 10  $R^5$ 、 $R^{6-1}$  及び  $R^{6-2}$  は各々、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシル基、メルカプト基、ホルミル基、 $SF_5$  基、カルボキシル基、少なくとも 1 個のハロゲン原子で置換されていてもよい C 1 - C 5 アルキル基、少なくとも 1 個のハロゲン原子で置換されていてもよい C 2 - C 5 アルケニル基、少なくとも 1 個のハロゲン原子で置換されていてもよい C 2 - C 5 アルキニル基、少なく
- 15 とも 1 個のハロゲン原子又は少なくとも 1 個の C 1 - C 3 アルキル基で置換されていてもよい C 3 - C 6 シクロアルキル基、少なくとも 1 個のハロゲン原子で置換されていてもよい C 1 - C 5 アルコキシ基、少なくとも 1 個のハロゲン原子で置換されていてもよい C 3 - C 6 アルケニルオキシ基、少なくとも 1 個のハロゲン原子で置換されていてもよい C 3 - C 6 アルキニルオキシ基、少なく
- 20 とも 1 個のハロゲン原子で置換されていてもよい C 1 - C 5 アルキルチオ基、少なくとも 1 個のハロゲン原子で置換されていてもよい C 3 - C 5 アルケニルチオ基、少なくとも 1 個のハロゲン原子で置換されていてもよい C 3 - C 5 アルキニルチオ基、少なくとも 1 個のハロゲン原子で置換されていてもよい C 1 - C 5 アルキルスルフィニル基、少なく
- 25 とも 1 個のハロゲン原子で置換されていてもよい C 1 - C 5 アルキルスルホニル基、少なくとも 1 個のハロゲン原子で置換されていてもよい C 2 - C 6 アルキルカルボニル基、少なくとも 1 個のハロゲン原子で置換されていてもよい C 2 - C 5 アルコキシカルボニル基、フェニル基又は水素原子を表す。]

で示される請求項1記載のマロノニトリル化合物。

5. 式 (I-4)



5 [式中、

R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> 及び R<sup>4</sup> は請求項1と同じ意味を表し、

R<sup>5</sup>、R<sup>6-1</sup> 及び R<sup>6-2</sup> は各々、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシル基、メルカプト基、ホルミル基、SF<sub>5</sub> 基、カルボキシル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC1-C5アルキル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC2-C5アルケニル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC2-C5アルキニル基、少なくとも1個のハロゲン原子又は少なくとも1個のC1-C3アルキル基で置換されていてもよいC3-C6シクロアルキル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC1-C5アルコキシ基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC3-C6アルケニルオキシ基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC3-C6アルキニルオキシ基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC1-C5アルキルチオ基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC3-C5アルケニルチオ基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC3-C5アルキニルチオ基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC1-C5アルキルスルフィニル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC1-C5アルキルスルホニル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC2-C6アルキルカルボニル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC2-C5アルコキシカルボニル基、フェニル基又は水素原子を表す。]

で示される請求項1記載のマロノニトリル化合物。

6. R<sup>5</sup>が水素原子であり、R<sup>6</sup>、R<sup>6-1</sup>、及びR<sup>6-2</sup>が各々ハロゲン原子、

少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC1-C5アルキル基、  
少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC1-C5アルコキシ基、  
少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC1-C5アルキルチオ  
基又は水素原子である請求項2から請求項5いずれか1項記載のマロノニトリル  
5 化合物。

7. R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>5</sup>が水素原子であり、  
R<sup>4</sup>が少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC1-C5アルキ  
ル基、又は少なくとも1個のハロゲン原子で置換されていてもよいC2-C5ア  
ルケニル基であり、  
10

R<sup>6-1</sup>、及びR<sup>6-2</sup>が各々ハロゲン原子、少なくとも1個のハロゲン原子で置換さ  
れていてもよいC1-C5アルキル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換さ  
れていてもよいC1-C5アルコキシ基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換  
されていてもよいC1-C5アルキルチオ基又は水素原子である請求項2から請  
求項5いずれか1項記載のマロノニトリル化合物。  
15

8. R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>5</sup>が水素原子であり、  
R<sup>4</sup>が2, 2, 2-トリフルオロエチル基又はビニル基であり、  
R<sup>6-1</sup>、及びR<sup>6-2</sup>が各々ハロゲン原子、少なくとも1個のハロゲン原子で置換さ  
れていてもよいC1-C5アルキル基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換さ  
れていてもよいC1-C5アルコキシ基、少なくとも1個のハロゲン原子で置換  
されていてもよいC1-C5アルキルチオ基又は水素原子である請求項2から請  
求項5いずれか1項記載のマロノニトリル化合物。  
20

9. 請求項1記載のマロノニトリル化合物の有効量と担体とを含有する有  
害生物防除剤。  
25

10. 請求項1記載のマロノニトリル化合物の有効量を有害生物又は有害生  
物の生息場所に施用する有害生物の防除方法。  
30

11. 有害生物防除剤のための請求項1記載のマロノニトリル化合物の使用  
(use)。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/000555

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>7</sup> C07D209/12, 209/42, 209/30, 207/42, 207/34, 249/08, 231/12, 231/14, 231/16, 231/54, 233/64, A01N43/36, 43/38, 43/50, 43/56, 43/653, 47/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> C07D209/12, 209/42, 209/30, 207/42, 207/34, 249/08, 231/12, 231/14, 231/16, 231/54, 233/64, A01N43/36, 43/38, 43/50, 43/56, 43/653, 47/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

REGISTRY (STN), CAPLUS (STN), CAOLD (STN)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 02/089579 A1 (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.), 14 November, 2002 (14.11.02), & JP 2003-26647 A & JP 2003-26510 A & JP 2003-26511 A & EP 1385377 A1 & BR 2002009461 A & US 2004/142821 A1	1-11
P,A	WO 2004/006677 A1 (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.), 22 January, 2004 (22.01.04), & JP 2004-99592 A	1-11
P,A	JP 2004-99597 A (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.), 02 April, 2004 (02.04.04), (Family: none)	1-11

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
18 March, 2005 (18.03.05)

Date of mailing of the international search report  
12 April, 2005 (12.04.05)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

<p>A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int. Cl<sup>7</sup> C07D209/12, 209/42, 209/30, 207/42, 207/34, 249/08, 231/12, 231/14, 231/16, 231/54, 233/64, A01N43/36, 43/38, 43/50, 43/56, 43/653, 47/02</p>											
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int. Cl<sup>7</sup> C07D209/12, 209/42, 209/30, 207/42, 207/34, 249/08, 231/12, 231/14, 231/16, 231/54, 233/64, A01N43/36, 43/38, 43/50, 43/56, 43/653, 47/02</p>											
<p>最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの</p>											
<p>国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)</p> <p>REGISTRY (STN), CAPLUS (STN), CAOLD (STN)</p>											
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示</th> <th>関連する 請求の範囲の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>WO 02/089579 A1 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) 2002. 11. 14 &amp; JP 2003-26647 A &amp; JP 2003-26510 A &amp; JP 2003-26511 A &amp; EP 1385377 A1 &amp; BR 2002009461 A &amp; US 2004/142821 A1</td> <td>1-11</td> </tr> <tr> <td>PA</td> <td>WO 2004/006677 A1 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) 2004. 01. 22 &amp; JP 2004-99592 A</td> <td>1-11</td> </tr> </tbody> </table>			引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	A	WO 02/089579 A1 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) 2002. 11. 14 & JP 2003-26647 A & JP 2003-26510 A & JP 2003-26511 A & EP 1385377 A1 & BR 2002009461 A & US 2004/142821 A1	1-11	PA	WO 2004/006677 A1 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) 2004. 01. 22 & JP 2004-99592 A	1-11
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号									
A	WO 02/089579 A1 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) 2002. 11. 14 & JP 2003-26647 A & JP 2003-26510 A & JP 2003-26511 A & EP 1385377 A1 & BR 2002009461 A & US 2004/142821 A1	1-11									
PA	WO 2004/006677 A1 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) 2004. 01. 22 & JP 2004-99592 A	1-11									
<p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>											
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの</p> <p>「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの</p> <p>「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)</p> <p>「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献</p> <p>「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「&amp;」 同一パテントファミリー文献</p>											
<p>国際調査を完了した日</p> <p>18. 03. 2005</p>		<p>国際調査報告の発送日</p> <p>12. 4. 2005</p>									
<p>国際調査機関の名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁 (ISA/JP)</p> <p>郵便番号 100-8915</p> <p>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>		<table border="1"> <tr> <td>特許庁審査官 (権限のある職員)</td> <td>4P</td> <td>9282</td> </tr> <tr> <td>中木 亜希</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>電話番号 03-3581-1101</td> <td>内線</td> <td>3492</td> </tr> </table>	特許庁審査官 (権限のある職員)	4P	9282	中木 亜希			電話番号 03-3581-1101	内線	3492
特許庁審査官 (権限のある職員)	4P	9282									
中木 亜希											
電話番号 03-3581-1101	内線	3492									

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
PA	JP 2004-99597 A (住友化学工業株式会社) 2004. 04. 02 (ファミリーなし)	1 - 1 1